



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد علوم و تحقیقات
دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد (M.Sc)
گرایش: خوردگی و حفاظت مواد

عنوان:

بررسی اثر مواد ضدباکتری در رنگ‌های دریایی مورد استفاده در آب دریا

استاد راهنما:

دکتر عبدالله افشار

نگارش:

علیرضا کارساز

تابستان 1394





معاونت پژوهش و فن آوری به نام خدا مشور اخلاق پژوهش

بیاری از خداوند جهان و اعتبار این که عالم خضر خداست و همواره ناظر بر افعال انسان و به منظور پاس داشت مقام بلند دانش و پژوهش و نظریه آیهت جلیله دانشگاه دامغان و امتحان فرسنگ و تدن بشری، ما دانشمندان و اصنام بیات علمی

و اصدای دانشگاه آزاد اسلامی مشهد می گردیم اصول زیر را در انجام فعالیت های پژوهشی مد نظر قرار داده و از آن تعقیب می کنیم:

- ۱- اصل حقیقت جویی: تلاش در راستای پی جویی حقیقت و وفاداری به آن و دوری از حرکت پنهان سازی حقیقت.
- ۲- اصل رعایت حقوق: التزام به رعایت کامل حقوق پژوهشگران، پرسنل، دانشجویان (انسان، حیوان و نبات) و سایر صاحبان حق.
- ۳- اصل مالکیت مادی و معنوی: تعهد به رعایت کامل حقوق مادی و معنوی دانشگاه و کلیه همکاران پژوهش.
- ۴- اصل منافع ملی: تعهد به رعایت مصالح ملی و در نظر داشتن منافع کشور و کلیه مراحل پژوهش.
- ۵- اصل رعایت انصاف و امانت: تعهد به اجتناب از حرکت گزینش جانب داری غیر علمی و حفاظت از اموال، تجهیزات و منابع در اختیار.
- ۶- اصل رازداری: تعهد به صیانت از اسرار و اطلاعات محرمانه افراد، سازمان ها و کشور و کلیه افراد و نهادهای مرتبط با تحقیق.
- ۷- اصل احترام: تعهد به رعایت حریم ها و حرمت ها در انجام تحقیقات و رعایت جانب تعد و خودداری از حرکت حرمت شکنی.
- ۸- اصل ترویج: تعهد به رواج دانش و ارائه نتایج تحقیقات و انتقال آن به همکاران علمی و دانشمندان به غیر از مواردی که منع قانونی دارد.
- ۹- اصل برت: التزام به برت جویی از حرکت رفتار غیر حرفه ای و اعلام موضع نسبت به کسانی که حوزه علم و پژوهش را به مثابه ای غیر علمی می آید.



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد علوم و تحقیقات

تعهدنامه اصالت رساله یا پایان نامه تحصیلی

اینجانب علیرضا کارساز دانش‌آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته / دکتری تخصصی در رشته
مهندسی مواد-خوردگی و حفاظت مواد که در تاریخ 1394/06/31 از پایان نامه / رساله خود تحت عنوان
" بررسی اثر مواد ضدباکتری در رنگ‌های دریایی مورد استفاده در آب دریا " با کسب نمره دفاع
نموده‌ام بدینوسیله متعهد می‌شوم:

- 1) این پایان نامه / رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و ...) استفاده نموده‌ام، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آنرا در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده‌ام.
- 2) این پایان نامه / رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پائین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاهها و مؤسسات آموزش عالی ارائه نشده است.
- 3) چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده و هر گونه بهره‌برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه یا رساله داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.
- 4) چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را می‌پذیرم و دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی‌ام هیچ گونه ادعایی نخواهم داشت.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضاء:



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد علوم و تحقیقات

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد (M.Sc)

گرایش: خوردگی و حفاظت مواد

عنوان:

بررسی اثر مواد ضدباکتری در رنگ‌های دریایی مورد استفاده در آب دریا

استاد راهنما:

دکتر عبدالله افشار

نگارش:

علیرضا کارساز

تاریخ

امضاء

هیات داوران:

استاد راهنما: دکتر عبدالله افشار

استاد ناظر داخلی: دکتر محمدرضا افشار مقدم زنجانی

استاد ناظر خارجی: دکتر علیرضا صبور اقدام

صفحه	عنوان
1	چکیده.....
	فصل اول: مقدمه
3	1-1 - مقدمه.....
	فصل دوم: مروری بر منابع
6	1-2 - جانوران و رستنیهای دریایی.....
7	1-1-2 - تاثیر نور بر رشد گیاهان دریایی.....
7	2-2 - آلودگی ها و رسوبات دریایی و نحوه رشد آنها.....
7	1-2-2 - انواع آلودگی های دریایی و تاثیرات آنها.....
10	2-2-2 - ترتیب زمانی رشد رسوبات دریایی.....
14	3-2 - رسوبات دریایی و ایجاد پیل خوردگی.....
15	4-2 - خوردگی میکروبی.....
19	5-2 - ترکیب رنگ.....
20	6-2 - انواع رنگ ها.....
20	1-6-2 - لعاب ها.....
20	2-6-2 - لای الکل.....
20	3-6-2 - رنگ های برپایه آب.....
21	4-6-2 - رنگ های با درصد مواد جامد بالا.....
21	5-6-2 - رنگ های پودری.....
21	7-2 - مکانیزم های خشک شدن رنگها.....
23	8-2 - رنگ های مورد استفاده در محیط دریایی.....
23	1-8-2 - اپوکسی ها.....

25.....	2-8-2- پلی اورتان
26.....	3-8-2- آلکيدها
28.....	4-8-2- پوشش های قیری.....
29.....	5-8-2- رنگهای کلروکائوچو.....
29.....	6-8-2- رنگ های وینیل
29.....	7-8-2- رنگ های روی غیر آلی
30.....	8-8-2-رنگهای سیلیکونی.....
31.....	9-8-2- رنگهای اکریلیک.....
32.....	1-9-8-2- رزینهای اکریلیک ترموست.....
32.....	2-9-8-2- رزینهای اکریلیک ترموپلاست.....
33.....	3-9-8-2- اکریلیکهای امولسیون ترموست.....
35.....	10-8-2- رنگهای ضد آلودگی
35.....	1-10-8-2-انواع رنگهای ضدآلودگی مورد استفاده بر روی پوسته فولادی در نیمه دوم قرن 20.....
36.....	1-1-10-8-2-رنگدانه های سمی.....
39.....	2-1-10-8-2-رنگهای قابل حل ماتریس.....
39.....	3-1-10-8-2-رنگهای ماتریس نامحلول و یا رنگهای های تماسی.....
40.....	4-1-10-8-2- رنگهای خود صیقل TBT.....
41.....	2-10-8-2- رنگهای ضدآلودگی سازگار با محیط زیست و انسان.....
41.....	1-2-10-8-2- رنگهای خود صیقل با قابلیت سایش تدریجی (CDPs).....
42.....	2-2-10-8-2-میکروب کش بدون قلع حاوی رنگهای خود پرداخت (TF-SPCs).....
44.....	3-2-10-8-2- رنگهای ترکیبی.....
44.....	9-2- اندازه گیری نرخ رهایش سموم از داخل ماتریس رنگ.....
45.....	10-2- سیستمهای رنگ برای محیط دمای دریایی بر روی سازه های فولادی
50.....	11-2- آماده سازی سطوح فولادی جهت رنگهای دریایی.....
50.....	1-11-2- درجات زنگ زدگی.....
50.....	2-11-2-درجات آماده سازی
52.....	12-2- کنترل کیفیت پوشش رنگ.....

فصل سوم: روش تحقیق

- 1-3- وسایل مورد استفاده..... 56
- 2-3- ساخت رنگ ضد خزه..... 57
- 1-2-3- مراحل ساخت رنگ 59
- 3-3- نحوه آماده سازی ورقه های فلزی جهت اعمال رنگ..... 60
- 4-3- اعمال رنگ بر روی صفحات فولادی..... 62
- 5-3- آنالیز آب دریا..... 64
- 6-3- متغیرهای مورد بررسی در پژوهش..... 64
- 7-3- ارزیابی خواص پوشش ها..... 65
- 1-7-3- خواص ظاهری..... 65
- 2-7-3- بررسی مورفولوژی پوشش ها..... 65
- 3-7-3- تعیین ضخامت و چسبندگی رنگ..... 65
- 4-7-3- بررسی مقاومت بخوردگی رنگ های مورد استفاده در سیستم رنگ..... 65

فصل چهارم: تجزیه و تحلیل داده ها

- 1-4- نتایج آزمون چسبندگی رنگ ضدخزه..... 67
- 2-4- بررسی مورفولوژی رنگ ضدخزه ساخته شده..... 68
- 3-4- بررسی اثر نوع سموم کمک کننده..... 71
- 4-4- بررسی نرخ رهائش رنگ ساخته شده..... 74
- 5-4- بررسی اثر مدت زمان غوطه وری نمونه ها بر نرخ رهائش..... 75
- 6-4- مقایسه نرخ رهائش در کمک کننده های سموم مورد استفاده در رنگ ضدخزه..... 77
- 7-4- بررسی افزایش ضخامت لایه ترشونده و نرخ رهائش..... 78
- 8-4- بررسی اثر متقابل نرخ رهائش و رشد خزه و جلبک..... 80

9-4- زمان خشک شدن رنگ‌های لایه اول، لایه میانی و رنگ ضد خزه.....85

10-4- آزمون پاشش نمک.....87

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

1-5- نتیجه‌گیری.....91

2-5- پیشنهادات.....94

منابع و مراجع.....95

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول 1-2- گروه‌های مختلف آلودگی‌های دریایی.....	7
جدول 2-2- مراحل چسبیدن موجودات زنده دریایی به سطح در محیط غوطه وری.....	13
جدول 3-2- طبقه بندی پوشش ها بر اساس نوع خشک شدن.....	22
جدول 4-2- مواد مورد استفاده بعنوان نوار محافظ خارجی برای جلوگیری از خوردگی.....	24
جدول 5-2- انواع رزینها و خصوصیات آنها.....	34
جدول 6-2- ساختار میکروب کش ها.....	38
جدول 7-2- رنگهای ضد آلودگی توسعه یافته در دهه اخیر.....	41
جدول 8-2- سیستمهای رنگ برای سه ناحیه اتمسفری، غوطه وری و جزر و مد.....	46
جدول 9-2- ترکیب سیستم رنگ اپوکسی پلی آمید.....	47
جدول 10-2- ترکیب سیستم رنگ کولتار اپوکسی پلی آمید.....	48
جدول 11-2- سازگاری رنگها با یکدیگر.....	49
جدول 1-3- نوع رزین و خواص آن.....	58
جدول 2-3- اجزای تشکیل دهنده رنگ.....	59
جدول 3-3- مقدار سموم موجود در رنگ ضدخزه.....	60
جدول 4-3- ترکیب شیمیایی فولاد st-37.....	60
جدول 8-3- آنالیز آب دریا مورد استفاده در آزمایش.....	64
جدول 1-4- مقدار نیروی لازم برای جدایش پین در آزمون pull off.....	67
جدول 2-4- میزان نرخ رهايش رنگ‌های ضدخزه طی مدت 46 روز.....	74
جدول 3-4- نرخ رهايش بحرانی جهت تشکیل خزه.....	84
جدول 4-4- میزان ضخامت لایه اولیه در دو حالت لایه تر، لایه خشک.....	86
جدول 5-4- زمان خشک شدن لایه اول در دماهای مختلف.....	86

جدول 4-6- میزان ضخامت لایه میانی در دو حالت لایه تر، لایه خشک..... 86

جدول 4-7- زمان خشک شدن لایه دوم در دماهای مختلف..... 87

جدول 4-8- تصویر نمونه های پاشش نمک پس از 10 روز قرارگیری در محیط پاشش نمک..... 89

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل 1-2- ترتیب زمانی تشکیل رسوبات بر روی سطح غوطه‌ور در آب.....	11
شکل 2-2- تغییر شکل‌های بارناکل	12
شکل 3-2- شماتیک تشکیل بیوفیلم بر روی سطح.....	14
شکل 4-2- ترتیب تشکیل بیورسوبات دریایی.....	16
شکل 5-2- شماتیک ایجاد خوردگی میکروبی (الف) جذب باکتری بر روی سطح فولاد ب) ایجاد پیل خوردگی بر اثر تجمع میکروبی ج) تشکیل محصولات خوردگی و تخریب زیر لایه.....	17
شکل 6-2- شماتیکی از رزین اپوکسی.....	23
شکل 7-2- شماتیکی از رزین پلی اورتان.....	25
شکل 8-2- شماتیک ساختار آلکیدها.....	27
شکل 9-2- شماتیک رزین کلرو کائوچو.....	29
شکل 10-2- مقایسه دوام براقیت رزینهای سیلیکونی در برابر پلی اورتان و اپوکسی.....	31
شکل 11-2- گروه های اصلی رنگهای ضدآلودگی مورد استفاده بر روی فولاد در نیمه دوم قرن بیستم.....	36
شکل 12-2- شماتیکی از عملکرد رنگهای خود صیقل TBT.....	40
شکل 13-2- مکانیزم رنگهای با کاهش کنترل شده.....	42
شکل 14-2- مکانیزم ضدآلودگی عاری از قلع شامل گروه های مستقل متفاوت.....	43
شکل 15-2- مکانیزم رنگ TF-SPC	43
شکل 16-2- مکانیزم هیدرولیز رنگهای TF-SPC.....	44
شکل 17-2- درجات زنگ (تصاویر سمت چپ) و نمای سطح آماده سازی شده با درجه 1 Sa (تصاویر سمت راست).....	51
شکل 18-2- نمای سطح آماده سازی شده با درجات 2 Sa و 1/12 Sa2	52
شکل 19-2 : شماتیکی از دستگاه pull-off.....	53
شکل 1-3- شماتیک دستگاه تست رنگ ضدخزه.....	57
شکل 2-3- قطعه انحناء داده شده برای تست رنگ.....	61

- شکل 3-3- سه لایه رنگ از چپ به راست شامل لایه اولیه (رنگ اپوکسی با درصد جامد بالا به همراه پرک های آلومینیوم)، رنگ میانی (اپوکسی اصلاح شده) و نهایتاً رنگ ضدخزه بعنوان لایه رویی..... 62
- شکل 3-4- نمونه های فولادی رنگ شده جهت انجام آزمایش..... 63
- شکل 4-1- تصاویر SEM از سطح پوشش الف) تشکیل خزه بر روی سطح ب) مورفولوژی سطح رنگ ضدخزه پس از 59 روز غوطه وری..... 68
- شکل 4-2- تصاویر SEM از مقطع نمونه الف) سطح مقطع از قسمت کلی سیستم رنگ ب) سطح مقطع رنگ ضدخزه..... 69
- شکل 4-3- تصاویر نمونه های رنگ ضدخزه پس از 59 روز غوطه وری در داخل آب..... 72
- شکل 4-4- تصویر فولاد ساده کربنی بعد از 59 روز غوطه وری در داخل آب..... 73
- شکل 4-5- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Ziram..... 75
- شکل 4-6- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Zineb..... 76
- شکل 4-7- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Zineb+Ziram..... 76
- شکل 4-8- تغییرات نرخ رهایش رنگ ضدخزه نسبت به سرعت چرخش نمونه ها در 45 روز..... 77
- شکل 4-9- مقایسه نرخ رهایش سه نوع رنگ ضدخزه حاوی Ziram, Zineb و Zineb+Ziram..... 78
- شکل 4-10- نرخ آزاد سازی سموم براساس تغییر ضخامت لایه تر شونده..... 79
- شکل 4-11- تشکیل خزه بصورت پیوسته بر روی نمونه رنگ ضدخزه 3% Zineb..... 80
- شکل 4-12- تشکیل خزه بصورت جزیره ای بر روی رنگ های ضدخزه پس از 59 روز غوطه وری در آب دریا..... 81
- شکل 4-13- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی عنصر مس در طول 35 روز..... 81
- شکل 4-14- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Ziram..... 82
- شکل 4-15- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Zineb..... 83
- شکل 4-16- میزان نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Zineb+Ziram..... 83
- شکل 4-17- تغییرات نرخ رهایش با افزایش ضخامت بیولایه..... 84

چکیده

در این پژوهش با توجه به مکانیزم رنگ‌های خودصیقل با قابلیت کاهش تدریجی^۱ (CDPs)، رنگ ضدخزه با فرمولاسیون نوینی ساخته شده و بعنوان لایه فوقانی و ضدخزه در سیستم رنگ طراحی شده بر روی فولاد ساده کربنی اعمال شده است. برای آزمایش رنگ ساخته شده، دستگاه آزمایش رنگ با توجه به استانداردهای 4939-89 و D 5108-90 ساخته شده و نمونه‌های رنگ شده بمدت 59 روز در داخل دستگاه که حاوی آب دریا طبیعی بوده است، غوطه‌ور بوده‌اند. در رنگ ساخته شده از دونوع سم کمک‌کننده^۲ (زیست‌کش) Zineb و Ziram استفاده شده است، این دونوع سم با غلظت‌های 3٪ و 6٪ و همچنین از ترکیب این دونوع سم نیز با غلظت‌های 3٪ و 6٪ در رزین کوپولیمر آکریلیک مورد آزمایش قرار گرفته است. براساس آزمایش‌های انجام شده نرخ رهائش زیست‌کش از داخل ماتریس رنگ در ابتدا در هر سه نوع رنگ ضدخزه مقداری بیشینه بوده و با گذشت زمان مقدار آن کاهش می‌یابد. با بررسی سطح نمونه‌های رنگ شده (رنگ ضدخزه) این امر مشخص می‌گردد که رشد خزه در محدوده مشخصی از نرخ رهائش که با توجه به مشاهدات روزانه بعد از 28 روز غوطه‌وری بر روی نمونه 3٪ Zineb مشاهده شده است و با توجه به نمودار نرخ رهائش نسبت به زمان، این محدوده، در نرخ رهائش‌های کمتر از $3\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$ صورت گرفته است. با توجه به تصاویر SEM^۳ گرفته شده از سطح و مقطع نمونه‌های مورد آزمایش پس از غوطه‌وری مشاهده گردید رزین مورد استفاده دارای شبکه‌ای لایه لایه است که انحلال آن نیز بصورت تدریجی و لایه لایه صورت گرفته است، همچنین از با توجه به مقطع رنگ، مشاهده می‌شود که سیستم رنگ طراحی شده دارای لایه‌هایی سازگار با یکدیگر هستند.

واژه‌های کلیدی: رنگ ضدخزه، زیست‌کش، رنگ‌های خود صیقل با قابلیت سایش تدریجی (CDPs)، رزین کوپولیمر آکریلیک، دستگاه آزمایش رنگ ضدخزه

^۱.controlled depletion paints

^۲.booster biocides

^۳.scanning electron microscope

فصل اول

مقدمه

رنگها و پوشش‌ها برای حفاظت مواد در برابر تاثیرات و عوامل اتمسفری، شیمیایی و مکانیکی استفاده می‌شوند. پوشش‌ها ارزش اقتصادی بالایی دارند چراکه مواد را در برابر خوردگی و تاثیرات اتمسفری محافظت می‌کنند. تنوع سیستم‌های رنگ بسیار زیاد است که بنا بر میزان کیفیت، کارایی و ارزش اقتصادی بکار گرفته و تقسیم بندی می‌شوند.

یکی از پراهمیت‌ترین محیط‌ها برای استفاده از سیستم‌های رنگ، محیط دریایی می‌باشد چراکه محیط دریا جزء خورنده‌ترین محیط‌ها برای فلزات می‌باشد. وجود یونهای مهاجم در آب دریا، تشکیل میکروارگانیزم‌ها و در پی آن تجمع ماکروارگانیزم‌ها بر روی سازه‌های دریایی و کشتی‌ها اهمیت استفاده از سیستم‌های رنگ با کارایی بالا را دو چندان کرده است. وجود میکروارگانیزم‌ها و ماکروارگانیزم‌ها باعث کاهش عملکرد سازه‌ها و وقوع پدیده مخرب "خوردگی" می‌شوند.

از اینرو گونه‌های مختلفی از رنگ‌های ضدخزه از قرن 19 میلادی تا به امروز مورد استفاده قرار گرفته‌اند و استفاده از هرگونه از آنها به عنوانین مختلف از جمله پیشرفت علم و تکنولوژی و تولید رنگ‌های جدید با مکانیزم و عملکرد بهتر و همینطور مسائل محیط زیستی متوقف شده است. پرکاربردترین و موثرترین این گونه‌ها، رنگ‌های خود صیقل TBT بوده است که دارای تاثیر ضدخزگی بالا می‌باشد اما بدلیل آلودگی محیط زیست استفاده از آنها از ژانویه 2003 بدستور "سازمان بین المللی دریا" در کارخانه‌های تولید کننده رنگ ممنوع شده است. از این حیث گونه‌های مختلفی از رنگ‌های ضدخزه آزمایش شده و نهایتاً رنگ‌های بدون قلع "خودصیقل با قابلیت کاهش تدریجی" (CDPs) طراحی و مورد استفاده قرار گرفته‌اند و از آن پس سیستم‌های رنگ‌های ضدخزه تلفیقی از این مکانیزم‌ها می‌باشند. رنگ‌های با کاهش کنترل یافته مانند رنگ‌های با ماتریس محلول در آب عمل می‌کنند اما ماتریس آنها رزین تقویت شده است که علاوه بر خاصیت انحلال‌پذیری دارای استحکام مناسبی نیز است.

از سویی دیگر محیط دریا بعنوان محیطی سالم برای آبیان بایستی عاری از هرگونه آلودگی باشد که این امر شرایط را حساس‌تر می‌کند تا سیستم‌های بکار گرفته شده جهت حفاظت و نگهداری سازه‌ها باعث آلودگی این محیط نشوند.

بطور کلی با پیشرفت علم هر دو مبحث زیست محیطی و حفاظت بهتر و کارآمدتر سازه‌ها مد نظر قرار گرفته است. بر این اساس در سالهای اخیر سیستم‌های رنگ با کارایی بالا و دوستار محیط زیست طراحی شده است. بر این اساس سیستم‌های رنگ نوین پایداری بسیار مناسبی در شرایط مختلف دریایی را دارا هستند و محدودیت‌های موجود در سیستم‌های رنگ قدیمی امروزه مرتفع شده است.

در این پژوهش به بررسی مورفولوژی رنگ ساخته شده از نظر مکانیسم رنگ‌های ضدخزه و انحلال رنگدانه‌ها و رزین مورد استفاده در آزمایش می‌پردازیم. از سوی دیگر تاثیر زیست کش کمک کننده Zineb و Ziram مورد استفاده در رنگ ضدخزه با غلظت‌های مختلف را بر رشد رسوبات دریایی بویژه خزه و میزان نرخ رهائش آنها را در طول مدت آزمایش مورد بررسی قرار می‌دهیم. با بررسی میزان نرخ رهائش عنصر روی (Zn)، به مقایسه این رنگ با سایر رنگ‌های ضدخزه بخصوص آندسته از رنگهایی که از سموم کمک‌کننده استفاده نشده است پرداخته می‌شود و مقدار بحرانی نرخ رهائش جهت تشکیل خزه بر روی سطح تعیین می‌گردد. با انجام آزمایش‌های مختلف همچون آزمایش pull-off میزان چسبندگی رنگ ساخته شده به سطح و آزمایش پاشش نمک بر روی لایه‌های مختلف سیستم رنگ طراحی شده، مقدار مقاومت آن را در شرایط خورنده بررسی و تحلیل می‌گردد.

فصل دوم

مروری بر منابع

2-1- جانوران و رستنی های دریایی:

موجودات زنده دریاها را مقادیر بسیاری از جانوران و رستنیهای مختلف تشکیل داده‌اند که در اعماق مختلف دریا قرار گرفته‌اند. پاره‌ای از جانوران در اعماق دریا زندگی می‌کنند، پاره‌ای دیگر بسهولت و سرعت آب را می‌شکافند و در آن شنا می‌کنند و پاره‌ای هم هستند که در آب در حال تعلیقند و با توده آب حرکت می‌کنند و دارای حرکات مستقلی نمی‌باشند. رستنیها نیز مانند جانوران پاره‌ای در قعر زندگی می‌کنند و پاره‌ای هم در آب بی‌حرکت و در حال تعلیقند و یا حرکات مستقلی ندارند.

بین رستنیها بویژه آنهايیکه ریز و ساده‌اند بسیاری هستند که آلات ویژه حرکت دارند و مانند جانوران مستقلا شنا می‌کنند.

سه دسته جانوران و رستنیها که در بالا اشاره شد بترتیب:

1- جانوران و رستنیها که در قعر زندگی می‌کنند-بنتس^۴

2- جانورانیکه دارای آلات شنای کامل بوده و با سرعت آب را میشکافند و دارای حرکت مستقل می‌باشند- نکتن^۲

3- موجودات زنده ریزیکه(از جانوران و رستنیها)در حال تعلیقند و با توده آب حرکت می‌کنند-پلانکتون^۳
جانوران پلانکتونی را زئوپلانکتون^۴ و رستنیهای پلانکتنی را فیتوپلانکتن^۵ می‌نامند.

هیچ جانوری با تغذیه از مواد معدنی و اقسام نمک‌های محلول در آب نمی‌تواند زنده بماند در صورتیکه برای رستنیهای سبز یعنی رستنی‌هایی که دارای ماده سبزینه هستند همان وجود اقسام نمکهای محلول در آب و آب و گازکربنیک هوا کافی است که از آنها تغذیه کرده و در مقابل نور موادی را(مواد آلی) بوجود آورند که بدن خود آنها و جانوران از آنها ساخته شده است. بنابراین رستنیهای سبز بدون آنکه از مواد حاضره آلی استفاده کنند موادی را که بدنشان از آنست بوجود می‌آورند. در صورتیکه جانوران فقط با تغذیه رستنیها و جانوران دیگر زنده‌اند.

^۴.Benthos

2. Nekton

3. Plankton

4. Zooplankton

5. Phytoplankton

علاوه بر رستنیهای سبز، رستنیهای غیر سبزی نیز وجود دارند که فاقد ماده سبزینه اند مانند انواع قارچ‌ها. از تمام رستنیهای بی‌سبزینه فقط معدودی از باکتری‌ها هستند که از مواد غیرآلی، موادآلی بوجود می‌آورند ولی در هر صورت اهمیتشان در مقابل اهمیتی که رستنیهای سبزینه‌دار در طبیعت دارند بسیار ناچیز است.

رستنیهای سبز در برابر نور، گازکربنیک هوا و یا محلول درآب را جذب می‌کنند. رستنیها نیز مانند جانوران تنفس می‌کنند یعنی اکسیژن را جذب و گاز کربنیک را پس می‌دهند و این عمل تنفس شب و روز انجام می‌گیرد منتهی در برابر نور جذب کربنیک و دادن اکسیژن بمراتب نیرومندتر از تنفساش صورت می‌گیرد [1].

2-1-2- تاثیر نور بر رشد گیاهان دریایی:

نخستین شرط عمل سودمند رستنیهای سبز وجود نور است و شفاف بودن آب دریاها در این امر بسیار بااهمیت است. آب هرچقدر شفاف‌تر باشد به همان نسبت نور آفتاب عمیق‌تر در آن نفوذ می‌کند و به رستنیهای نقاط عمیق بیشتر نور می‌رسد و آنها خواهند توانست با کمک ماده سبزینه بعمل سودمند و شگفت‌انگیز خود ادامه دهند. چنانکه می‌دانیم نورآفتاب از اشعه‌هایی برنگهای مختلف ترکیب شده است. تجربه نشان داده است در ایجاد مواد آلی رستنیهای سبز اشعه زرد مهمترین عامل موثر می‌باشد و چون اشعه زرد و قرمز شدیدتر از سایر اشعه‌ها در آب جذب می‌شوند لذا در عمق نسبتاً کمی درآب مخصوصاً این اشعه که برای نباتات سبز اهمیت دارد کمتر وجود دارد [1].

2-2- آلودگی‌ها و رسوبات دریایی و نحوه رشد آنها

2-2-1- انواع آلودگی‌های دریایی و تاثیرات آنها:

آلودگی‌ها بر اثر رشد و نمو موجودات و گیاهان دریایی بر روی سطوح غوطه‌ور در آب بوجود می‌آیند. اصطلاح "آلودگی" معمولاً برای گیاهان و موجوداتی که بر روی سازه‌های مصنوعی رشد می‌کنند استفاده می‌شود تا آنهایی که بر روی صخره‌ها، سنگ‌ها و دیگر اجسام طبیعی تشکیل می‌شوند. غالباً این موارد زمانی اهمیت پیدا می‌کنند که نتایج حاصل از رشد آنها مضر در نظر گرفته شود. مفهوم آلودگی‌ها بر اساس بررسی‌های عملی است که بحث آن بسیار فراتر از یک موضوع بیولوژیکی است با این حال آلودگی‌ها یک پدیده بیولوژیکی هستند.

گیاهان و موجوداتی که در آلودگی ها شرکت می کنند بطور طبیعی عمدتاً از نواحی کم عمق نزدیک به ساحل به سازه می چسبند. هر کدام از این ها می توانند تحت شرایط محیطی که شامل شرایط جغرافیایی و محلی می شود رشد کنند. گسترش مجموعه ای از ارگانیسم های آلوده بر روی سازه های غوطه ور در دریا وابسته به یکسری عوامل بالقوه می باشد که توسط انسان بوجود می آید. از دیدگاه بیولوژیکی، آلودگی یک اتفاقیست که از بسیاری عوامل ناشی می شود.

گسترش پیوسته و رشد عظیم آلودگی ها به میزان چسبندگی کافی و عدم شسته شدن آنها بستگی دارد. بسیاری از حیوانات زنده در میان چنین بافت هایی پیدا می شوند. آنها بخش جدایی ناپذیر از تجمع آلودگی ها هستند و نمی توان آنها را از این آلودگی ها جدا کرد. جدایی براساس میزان حرکت و یا استحکام بافت های چسبیده دشوار است، چراکه برخی از چسبنده ها مانند صدف های دریایی قادر به جدا شدن و جابجایی هستند و برخی دیگر مانند کیتون (حلزون) می توانند به سطوح صاف چسبیده و در برابر آب های پر تلاطم نیز مقاومت کنند.

اغلب ارگانیسم هایی که بعنوان آلودگی ها می باشند شناخته شده هستند. براساس تلاش های انجام شده 84 نوع از آنها شناخته شده اند. تعدادی از گونه ها در جدول 1-2 آمده است. اگرچه تعداد گونه های شناخته شده از آلودگی ها بسیار بزرگ است و دسته وسیعی از ارگانیسم ها را در بر دارد اما بالواقع بخش بسیار کوچکی از گونه های دریایی شناخته شده است.

گروه های مختلفی بعنوان عامل های آلودگی وجود دارند اما پنج گروه اصلی که بعنوان آلودگی ها شناخته شده اند عبارتند از: بارناکل ها¹، قشرداران²، هیدروئید ها³، گیاهان دریایی⁴ و بری اوزوا⁵ [2].

تمام این گروه ها چسبناک هستند و آلودگی های شدیدی را ایجاد می کنند. گروه های چسبنده دیگری مانند اسفنج ها⁶ و مرجان ها⁷ وجود دارند که بندرت از آنها بعنوان آلودگی ها یاد می کنیم.

¹. Barnacles

². Tunicates

³. Hydroids

⁴. Marine Plants

⁵. Bryozoa

⁶. sponges

⁷. corals

براساس مطالعات انجام شده میزان آلودگی های چسبیده به سازه ها متفاوت می باشد. با توجه به اطلاعاتی که از آزمایش های متفاوت بدست آمده است میزان آلودگی به ماهیت سازه بطور کامل وابسته نیست بلکه به شرایطی که سازه در معرض آن قرار گرفته است و به درجه آلودگی ها که در محیط اجازه رشد پیدا می کنند وابسته است. آلودگی هایی که بر روی شناورهای ناوبری قرار می گیرند بسیار پیچیده تر و سنگین تر از کشتی ها هستند و بطور کلی تنوع و میزان آلودگی ها در ناوبرها بسیار متنوع تر از کشتی ها می باشد. براساس نتایجی که از روی نمونه های قرار گرفته بر روی کشتی ها و ناوبرها بدست آمده است مشاهده می شود که بارناکل ها تنها گروهی هستند که رشد و توسعه آنها بر روی کشتی ها اغلبا بیشتر از ناوبرهاست. سرعت رشد بالای آنها و همچنین میزان استحکام آنها هنگام اتصال دلیلی برای این موضوع می باشد.

ارگانسیم های آلوده ای که در مورد ناوبرها مطرح هستند عبارتند از: پرتاران^۱ و لیسه دریایی^۲ که پرتاران در شاخه کرمها و لیسه دریایی در شاخه نرم تنان می باشند [2].

2-2-2- ترتیب زمانی رشد رسوبات دریایی:

گوناگونی آلودگی هایی که بر روی سطح غوطه ور در آب قرار می گیرند تحت تاثیر زمان غوطه وری آنها می باشد. بر روی سطحی که در آب قرار می گیرد ابتدا بر روی آن ارگانسیم های میکروسکوپی شکل گرفته و بسرعت رشد میکنند. بر اثر رشد این میکروارگانسیم ها، ماکروارگانسیم شکل گرفته و سطح را می پوشانند که به آن "ترتیب زمانی رشد رسوبات" می گویند.

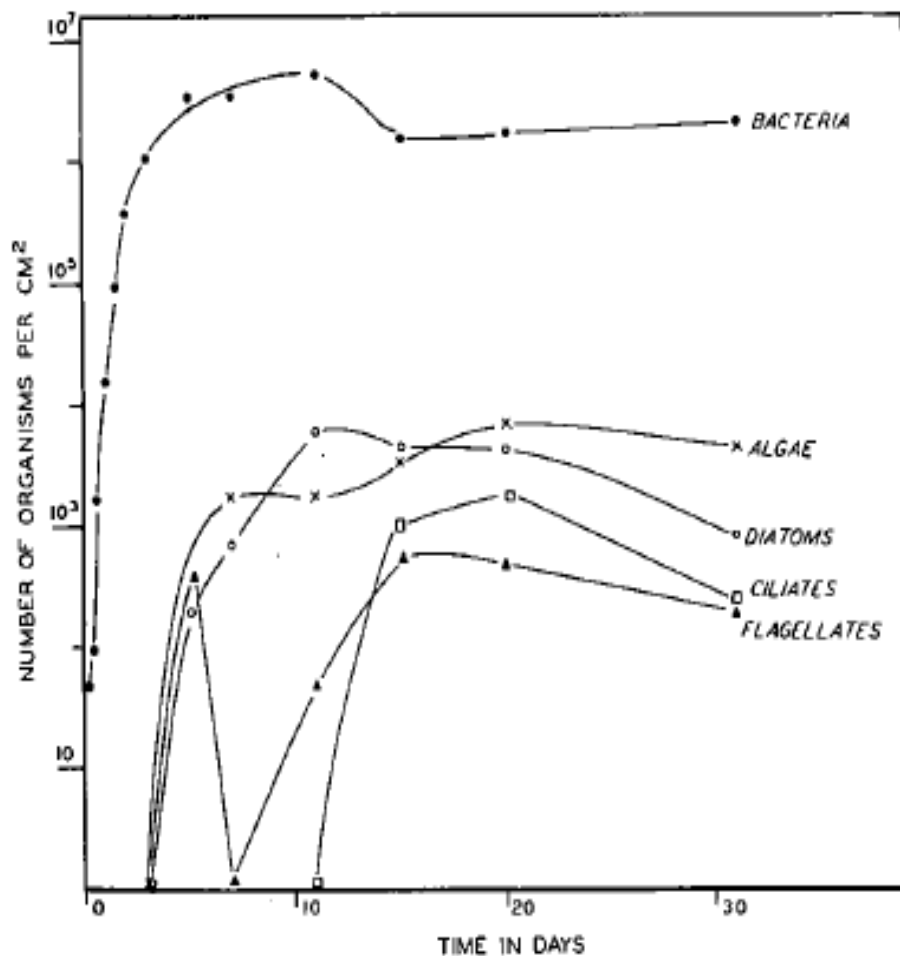
سطحی که در آب غوطه ور می شود معمولا در ابتدا از لایه ای نازکی تشکیل می شود که از باکتری ها و دیاتمها^۳ (جلبک های تک سلولی) ساخته شده است، باکتری بسطح چسبیده و بسرعت رشد می کند. تعداد آنها در واحد سطح بیش از یکصد در دقایق اولیه است و نهایتا هزاران در روز اول می شود. جلبک ها و دیاتم ها در دو یا سه روز اول رشد کمی دارند اما رشد بسیار بالایی را در طول یک هفته خواهند داشت. بطور مثال رشد و تکثیر تک یاخته ها^۴ در پایان هفته دوم و سوم شروع می شود و در هفته اول غوطه وری رشدی نخواهند داشت. در شکل 1-2 ترتیب زمانی شکل گیری رسوبات بر روی سطحی که در آب غوطه ور می شود از زمان آغاز را نشان می دهد. براساس موقعیت مکانی هرکدام از آنها می توانند بیشترین و یا کمترین مقدار را داشته باشند. ممکن است در ترتیب های زمانی مشابه مقدار بیشتری از حجم رسوبات دیده شود. لاروهای شناور در آب اولین مواردی هستند که بسطح چسبیده می شوند [2].

^۱. Polychaetes

^۲. Nudibranchs

^۳. Diatoms

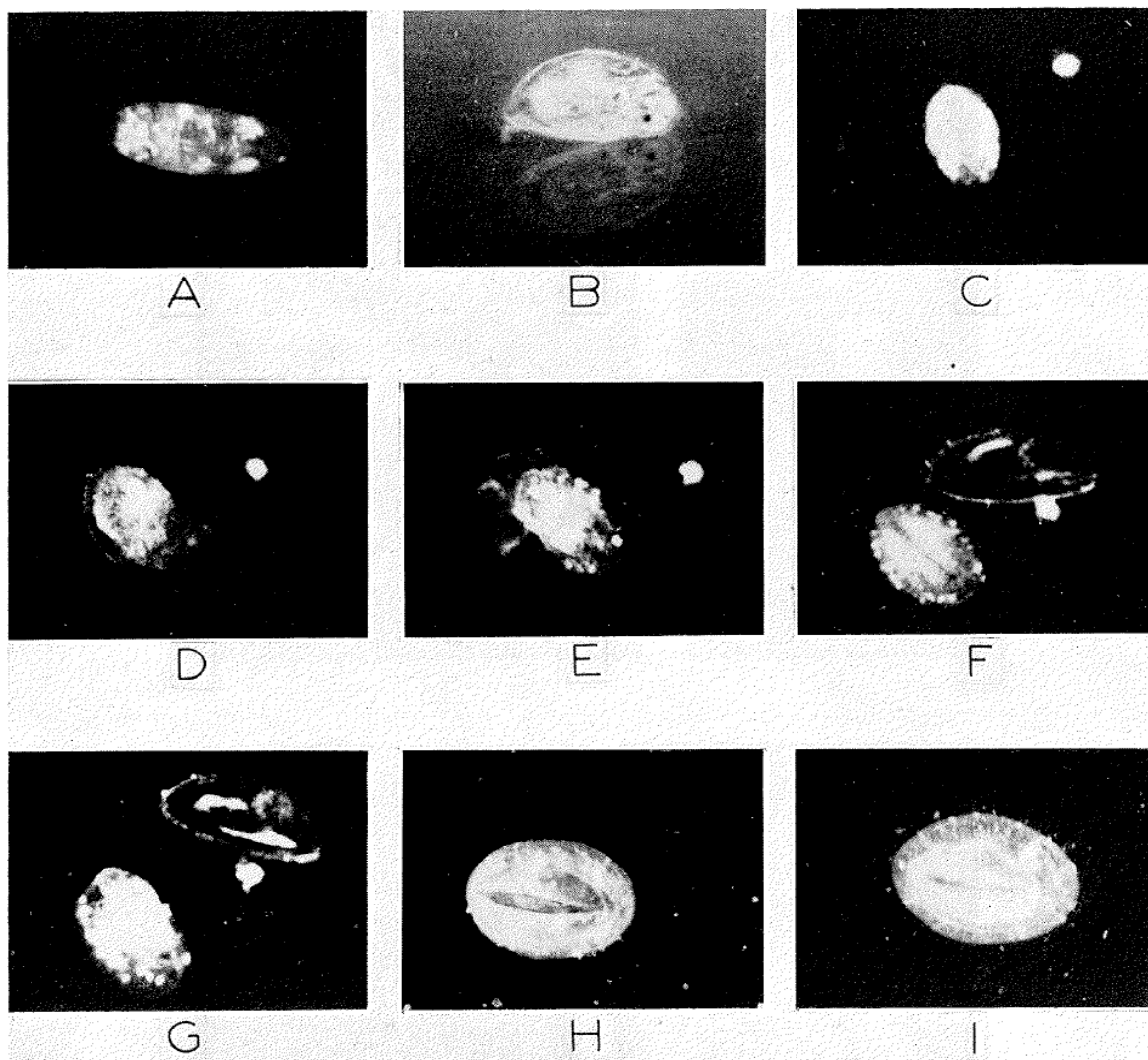
^۴. Protozoa



شکل 2-1: ترتیب زمانی تشکیل رسوبات بر روی سطح غوطه‌ور در آب [2].

ترتیب زمانی تجمع بارناکل‌ها بر روی سطح پس از مدت 4 هفته از زمان غوطه‌وری می‌باشد که در این زمان مقدار بارناکل‌هایی که تشکیل یافته‌اند قابل توجه خواهد بود. پس از 10 هفته جانوران پوشش‌دار^۹ بر روی بارناکل‌ها شروع به رشد می‌کنند و بعد از 16 هفته مقدار و اندازه آنها افزایش می‌یابد. شکل 2-2 نحوه تشکیل بارناکل‌ها را از آغاز نشان می‌دهد.

^۹. Tunicate



شکل 2-2: تغییر شکل های بارناکل .

A: لاروسپیرید (بارناکل) پس از اتصال بسطح B: تصویر کناری قبل از تغییر شکل بعد از 5 الی 6 ساعت از زمان اتصال C: آغاز تغییر شکل D, E, F, G: مراحل تغییر شکل H: شکل گیری بارناکل 24 ساعت پس از GI: شروع تشکیل توده آهکی 32 ساعت پس از [2G].

در هر صورت، دیده می شود که رسوب (آلودگی) از غوطه پوری سطوح در مراحل مختلف صورت میگیرد، همانطور که در جدول 2-2 نشان داده شده است. در مرحله اول (اولین دقیقه ها از غوطه وری)، مولکول های آلی پروتئین ها، پلی ساکاریدها، گلیکوپروتئینها و دیگران بصورت فیزیکی به سطح میچسبند، که این وضعیت در ثانیه های اول صورت میگیرد، در حدود 24 ساعت غوطه وری، که در آن باکتری ها و جلبکهای تک سلولی هستند که جذب میشوند. پس از آن وجود پوسته میکروبی است که، مواد غذایی کافی برای تثبیت شدن فراهم میکند، در مرحله سوم، شامل هاگ هایی از ریز جلبک ها است که یک بیوفیلم تشکیل می دهند که نوبه خود افزایش جذب را بیشتر باعث میشود و موجودات زنده، مانند لارو و ماکروارگانسیم های دریایی (مرحله چهارم)،

در 2 یا 3 هفته پس از غوطه وری تشکیل شده، که شرایط برای تثبیت و رشد هر کدام از جلبک های دریایی یابی مهرگان آماده میشود [3].

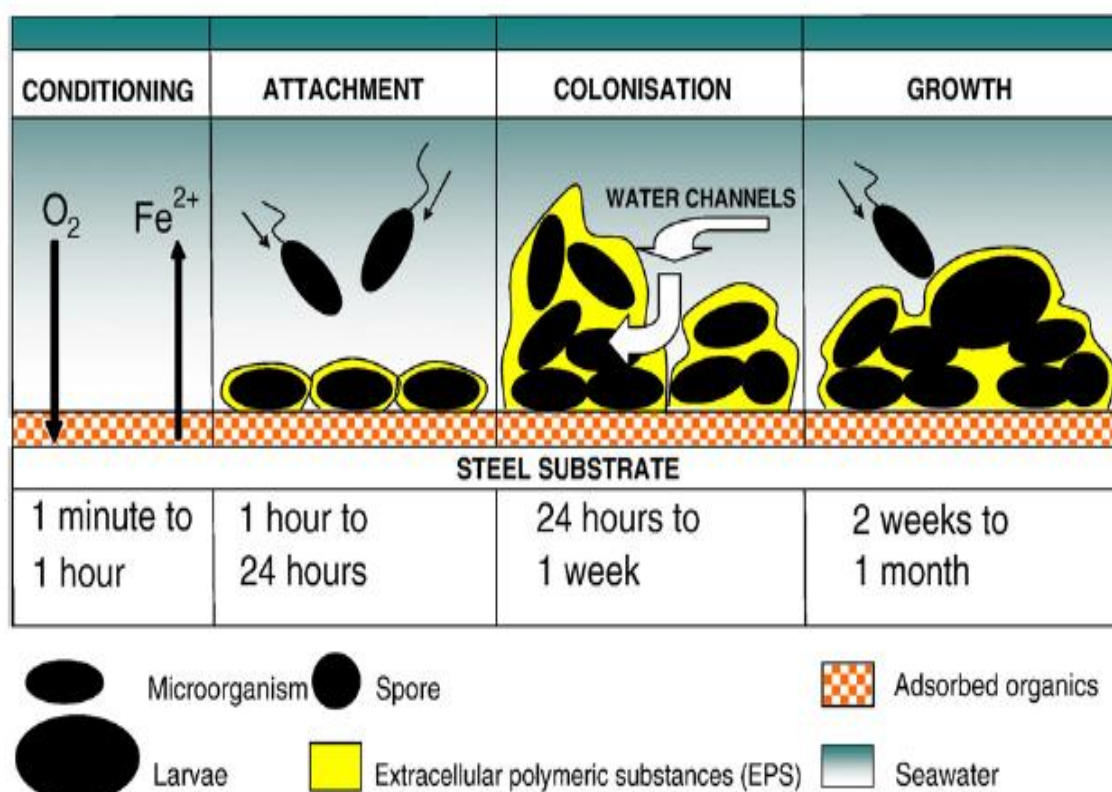
جدول 2-2- مراحل چسبیدن موجودات زنده دریایی به سطح در محیط غوطه وری [3].

مراحل	فرایندهای مورد بحث	ارگانیسمهای چسبیده شده	لایه طبیعی تشکیل شده	زمان تقریبی
مرحله 1	نیروهای فیزیکی اصلی شامل برهم کنش های الکترواستاتیک، حرکت های براونی و نیروهای واندروالس	چسبیدن مولکول های آلی مانند پروتئین، پلی ساکاریدها و پروتوگلیکانها و احتمالا بعضی مولکولهای غیر آلی	وابسته به شرایط متغیر است	1 دقیقه
مرحله 2	جذب فیزیکی موارد ذکر شده و چسبیدن تک یاخته ها و چرخان تباران	باکتریها مانند: <i>Vibrio alginolyticus</i> , <i>Pseudomonas putrefaciens</i>	لایه میکروبی	1 تا 24 ساعت
مرحله 3	تشکیل میکروارگانیسم ها بر روی سطح و ایجاد شرایطی مناسب برای چسبیدن سایر میکروارگانیسمها	هاگ های میکرو خزه مانده: <i>Ulothrix zonata</i> , <i>Entromorpha intestinalis</i> و تک یاخته ها شامل: <i>Vorticella sp</i> , <i>Vaginicola sp</i> , <i>Zoolhanium sp</i>	بیولایه	یک هفته
مرحله 4	افزایش ذرات و ارگانیسم های جذب شده مانند لاروهای ماکروارگانیسم های دریایی، که بدلیل تشکیل بیولایه و زبری ایجاد شده بوسیله افزایش تجمع میکروبی	لاروهای ماکروارگانیسم ها مانند: <i>Balanus Amphitrite</i> , <i>Laomedea flexuosa</i> , <i>Styela</i> , <i>electra crustulenta</i> , <i>Spirobis borealis</i> , <i>Mytilus edulis coriacea</i>	لایه شامل چسبیدن و رشد بی مهرگان دریایی و رشد ماکرو خز	2 الی 3 هفته

گروه های مختلف ماکروارگانیسم ها دارای ویژگی ها و شرایط خاص هستند که بسیاری از این موجودات زنده نمیتوانند بر روی سطح بدنه کشتی هایی که با سرعت ثابت 4-5 گره در حرکت هستند بچسبند به ه مین دلیل حفاظت بدنه کشتی هایی که با سرعت بالا در حرکت هستند راحتتر میباشد [3].

2-3- رسوبات دریایی و ایجاد پیل خوردگی:

نکته قابل توجه در محیط دریا، تشکیل میکروارگانیسم بر روی سطح می باشد که پس از زمان مشخص تبدیل به ماکروارگانیسم و بیولایه می شوند که لزوم استفاده از رنگ های ضدخزه در این مقوله مطرح است. قرارگیری و رشد باکتری های اولیه منجر به تشکیل یک شبکه بیولایه می شود که متوالیا از حالت میکرو به ماکرو رسوبات در می آید. تشکیل بیولایه ها اغلب مقدمه تشکیل ماکرو رسوبات است. حضور بیولایه ها تاثیر مثبتی بر قرارگیری هاگهای جلبک دارد (شکل 2-3) [4].



شکل 2-3 : شماتیک تشکیل بیولایه بر روی سطح [4].

هنگامیکه یک لایه که از نظر شیمیایی خنثی است در آب دریا غوطه ور می شود، ترکیبات آلی کربنی بر روی سطح مرطوب جمع می شوند و ترکیبات آنها با توجه به یونها، گلیکوپروتئینها و اسیدهای آلی (محلول در آب) موجود در فاز مایع تعیین می شود. نیروهایی که باعث جذب سطحی می شوند شامل نیروهای واندروالس و فعل و انفعالات الکترواستاتیکی است [4].

میکروارگانسیم‌های اولیه به سطح چسبیده و بیولایه را تشکیل می‌دهند. تماس و کلونیزاسیون بین سطح و میکروارگانسیم‌ها توسط جریانهای آب و همچنین رسوب و انتقال همرفتی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. اگرچه ارگانسیم‌ها بطور فعال می‌توانند بسترهایی را با توجه به نیروی محرکه تاژک^{۱۰} پیدا بکنند [4].

باکتری‌ها و دیگر میکروارگانسیم‌های کلونیزه شده مواد پلیمری خارج سلولی (EPS)^۲ را ترشح می‌کنند که باعث چسبیده شدن و ثابت شدن آنها بر روی سطح می‌شود که در نتیجه رشد آنها که در نتیجه گرفتن سایر میکرو ارگانسیم‌هاست، منجر به تشکیل ماکروارگانسیم‌ها می‌شود [4].

بیولایه تشکیل شده که ماحصل جرم میکروارگانسیم‌ها و مواد پلیمری خارج سلولیست (EPS) یک ماتریسی ژل مانند را تولید می‌کنند (با توجه به شکل 2-3). این محیط ژل مانند محافظی در برابر تنش‌های محیط و افزایش مقاومت به زیست کش را ایجاد می‌کند. بیولایه‌ها همچنین مانند مانعی در برابر نفوذ و جریان یونها و آب بروی سطح و همچنین از سطح به خارج را ایفا می‌کنند. کاهش غلظت اکسیژن بصورت موضعی توسط انجام واکنش‌های کاتدی در الکترولیت باعث تسریع خوردگی لایه فلزی توسط تشکیل یک "پیل خوردگی غلظتی" می‌شود [4].

سیستم‌های رنگ ضدخزه در مواقعی استفاده می‌شود که رشد بیولوژیکی ارگانسیم‌ها اتفاق بیفتد. این موضوع اغلب در محیط‌های آب شور رخ میدهد. ترکیبات رنگهای ضدخزه مانع از تشکیل نمکهای آلی، ترشح اگزوپلیمریک و ساختارهای کلسیم کربناتی از ارگانسیم‌های آلوده می‌شود [4].

1-4- خوردگی میکروبی:

آب دریا یک محیط فعال بیولوژیکی بوده و حاوی موجودات میکروسکوپی و ماکروسکوپی است. با قرار گرفتن سازه‌های فولادی در آب دریا، ابتدا مواد آلی غیر زنده روی سطح جذب می‌شوند و بعد از آن لایه نازکی از باکتری‌ها و جلبک‌ها روی سطح سازه قرار می‌گیرند. این لایه باکتری با تولید اسیدهای آلی، سولفید هیدروژن و مواد پلیمری غنی از پروتئین (لجن)، سبب ایجاد تغییراتی در فصل مشترک فلز و آب دریا می‌شود و بدین ترتیب یک شیب غلظتی از ترکیبات شیمیایی آب در این نقطه بوجود می‌آید که این اختلاف غلظت می‌تواند منشا تشکیل پیل‌های خوردگی شود.

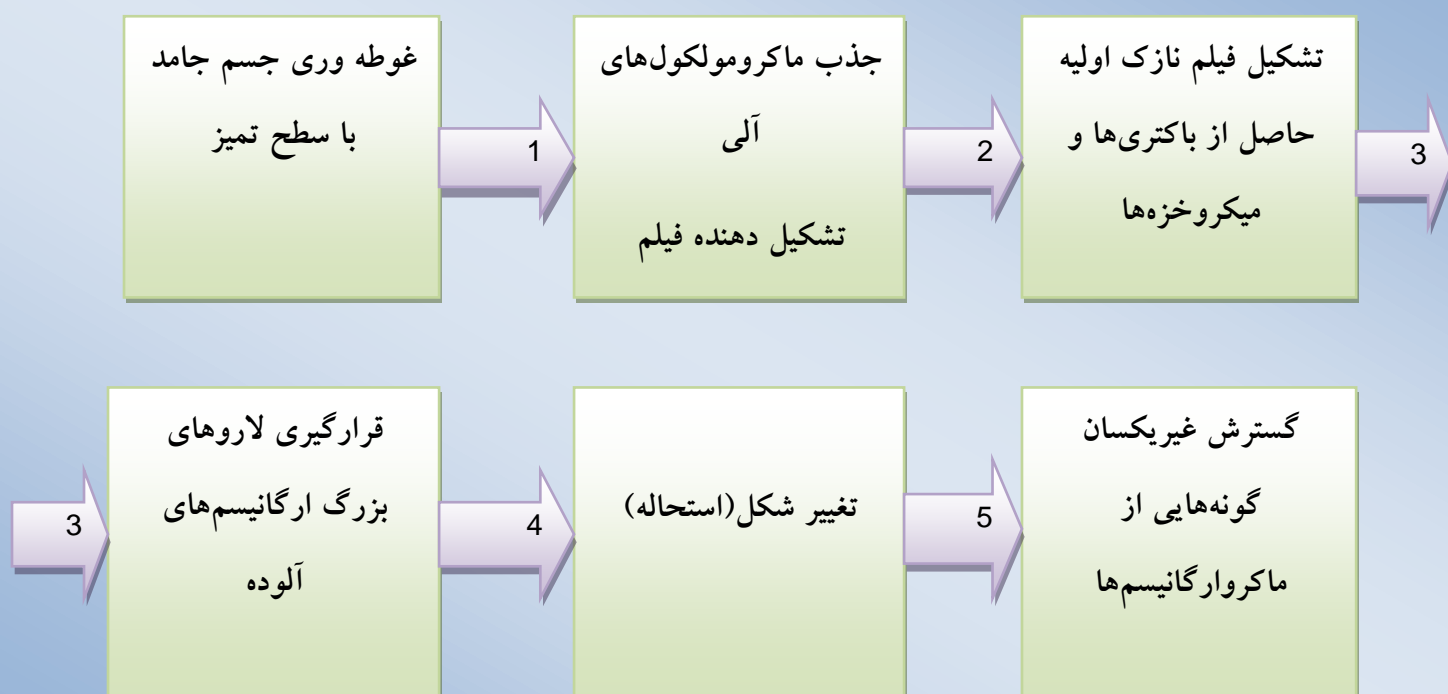
بطور کلی خوردگی یک فرایند است که به عوامل متعددی وابسته است. سینتیک خوردگی به عوامل فیزیکی-شیمیایی محیط مرتبط با بطور مثال غلظت اکسیژن، نمک‌ها، میزان pH، پتانسیل اکسایش-کاهش و رسانندگی آن تعیین می‌گردد. تمامی این عوامل می‌توانند بر رشد میکروارگانسیم‌ها سطح موثر باشند.

^{۱۰}.Flagella

2.Extracellular polymeric substances

ارگانسیم‌ها می‌توانند به سطح چسبیده شوند و تشکیل لایه نازکی بنام بیولایه دهند که در ابتدا بسیار نازک و تک لایه‌ای هستند اما با گذشت زمان ضخیم‌تر می‌شوند. مشخص شده است که فعالیت‌های سوخت و ساز ارگانسیم‌های بیولایه باعث تغییرات pH می‌شود. خوردگی میکروبی نیز وابسته به تأثیرات میکروارگانسیم‌ها در سیتیک خوردگی هستند (شکل 2-4).

خوردگی میکروبی در آب دریا تنها زمانی اتفاق می‌افتد که میکروارگانسیم‌ها حضور داشته باشند و فعالیت کنند [5].



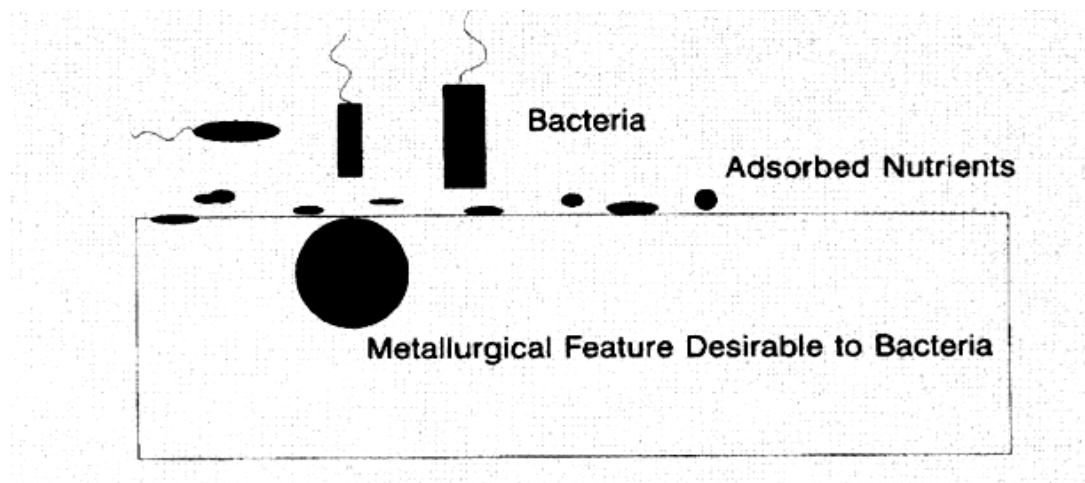
شکل 2-4: ترتیب تشکیل بیورسوبات دریایی [6].

دو نوع باکتری مهم در خوردگی میکروبی عبارتند از: باکتری احیا کننده سولفات (SRB)¹ و باکتری تولید کننده اسید (APB)². APB مبنای آغازین خوردگی میکروبیست. منبع غذایی آنها اکسیژن است و تولید کننده

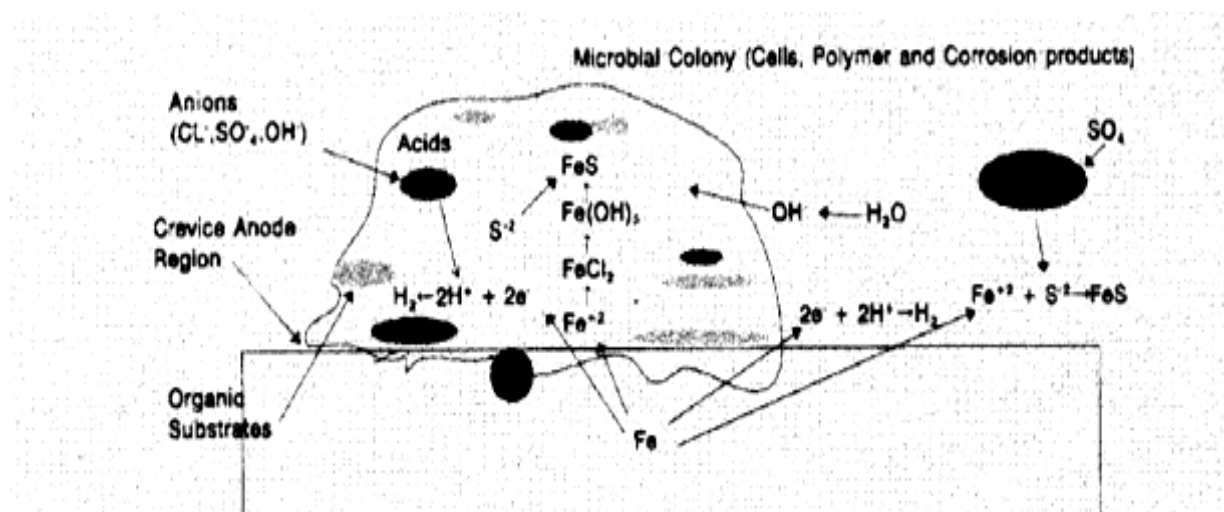
¹. sulfate-reducing bacteria

². acid-producing bacteria

آلدهیدها، الکل ها و اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم هستند. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، خورنده نیستند اما منبع غذایی اولیه برای SRB می باشند که مهمترین عامل خوردگی آهن و فولاد شناخته می شود. همانطور که در شکل 2-5 نشان داده شده است، در ابتدا APB شرایط مناسبی برای رشد SRB فراهم می کند [8و7].

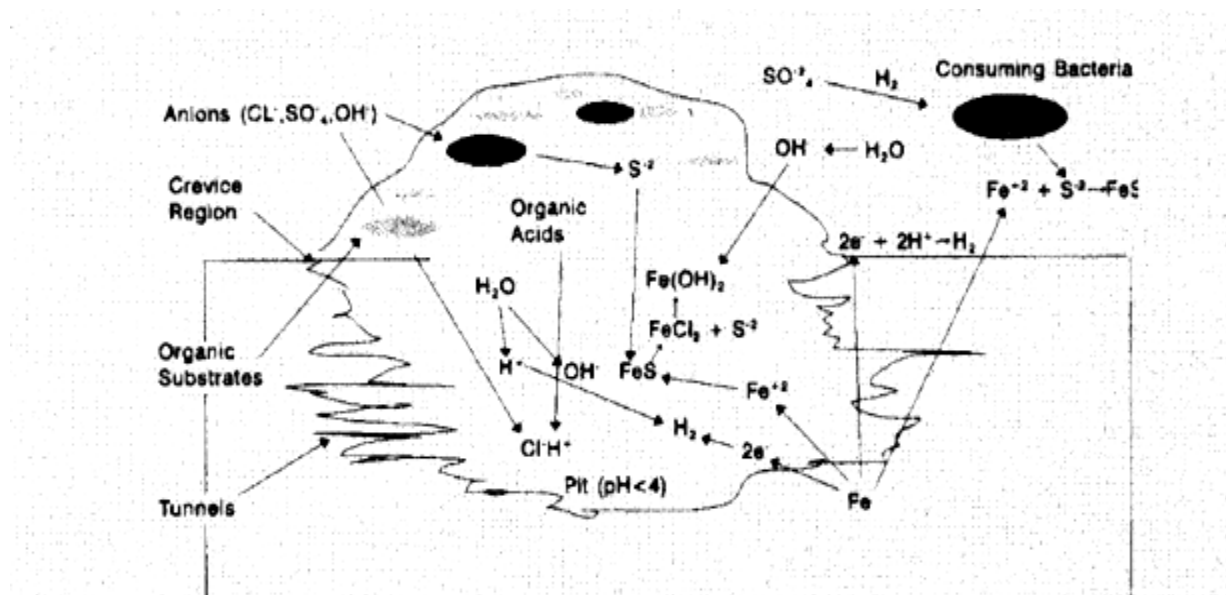


(الف)



(ب)

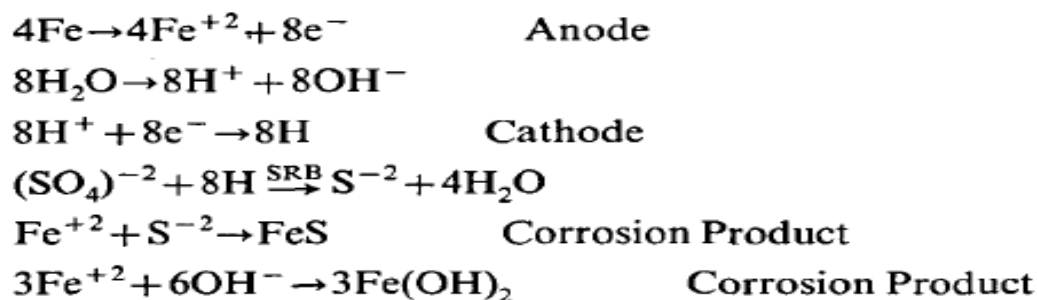
شکل 2-5: شماتیک ایجاد خوردگی میکروبی (الف) جذب باکتری بر روی سطح فولاد (ب) ایجاد پیل خوردگی بر اثر تجمع میکروبیج) تشکیل محصولات خوردگی و تخریب زیر لایه [8]



(ج)

شکل 2-5- ادامه : شماتیک ایجاد خوردگی میکروبی الف) جذب باکتری بر روی سطح فولاد ب) ایجاد پیل خوردگی بر اثر تجمع میکروبیج) تشکیل محصولات خوردگی و تخریب زیر لایه [8]

و این باکتری با بکار بردن آنزیمی بنام (هیدروژناز) هیدروژن کاتدی را برای احیا سولفات بکار میبرد که نهایتاً باعث تشکیل محصولات خوردگی می شود: [6]



2-5- ترکیب رنگ:

رنگ یا پوشش محصولاتی بشکل مایع، پودر و یا خمیری شکل هستند که بر روی سطوح با هدفی خاص و ضخامتی مشخص ایجاد می شوند که پوسته ای چسبنده به سطح را ایجاد میکنند [9].

رنگ و پوشش ها به سه دسته: حلال، رزین (بایندر) و پیگمنت تقسیم میشوند.

- حلال ها تشکیل شده از مایعات هستند که به آنها حمال^{۱۳} گفته میشود. زمانی که حلال ها از پوشش خشک شده خارج میشوند به آن ها حمال های فرار گفته میشود [10].

رزین ها و پیگمنت ها تشکیل دهنده پوسته جامد بعد از تبخیر حلال هستند.

- رزین ها (بایندر ها) معمولاً دارای وزن مولکولی بالایی از پلیمرهای جامد در فیلم خشک هستن د. در بعضی موارد، مولکول ها با وزن کم با هم واکنش می دهند و تشکیل یک مولکول جامد با وزن بالا پس از پلیمریزه شدن میدهند [10].

خواص مهم فیلم تشکیل شده وابسته به رزین مورد استفاده دارد که شامل:

1- مکانیزم و زمان خشک شدن 2- کار آیی در محیط های متفاوت 3- کار آیی بر روی مواد متفاوت

4- تطابق با سایر پوشش ها 5- انعطاف پذیری و چقرمگی 6- مقاومت به آب و هوا

7- چسبندگی 8- سهولت در ایجاد لایه رویی و تعمیر آن 9- خواص کاربردی [10].

- رنگدانه (پینگمت): پینگمت ها غیر قابل حل در حلال ها هستند و به طور کلی دارای وزن بالاتری نسبت به حمال های مایع هستند [10].

رنگ دانه ها با پخش شدنشان، رنگ، کدری و سای خواص فیلم خشک شده را شامل میشوند [11].

خواصی که پینگمت ها ایجاد میکنند شامل:

1- کدری ، 2- رنگ ، 3- مقاومت به خوردگی ، 4- مقاومت آب و هوایی ، 5- مقاومت به رطوبت و نم ،

6- میزان سختی ، 7- ساخت و تقویت پوسته [10].

^{۱۳}. vehicle

عناصر دیگری میتوانند به این مواد (حمال ها) برای دست یافتن به خواص مورد نظر اضافه شوند. که شامل خشک کن ها برای کمک به زمان خشک شدن، پلاستیزرها برای ایجاد خاصیت انعطاف پذیری و سایر خاصیت ها، پایدار کننده ها برای کاهش دادن تاثیر نور و گرما خورشید. دسته وسیعی از مواد تشکیل دهنده فیلم ها موجود هستند و شامل روغن ها، روغن جلا، رزین های ترکیبی و پلیمر ها مانند سلولوز، وینیل، اپوکسی و پلی استر هستند. که همان گونه که گفته شد خصوصیات پوشش به رزین آن بستگی دارد [11].

✓ در رنگ ها عاملی به نام^{۱۴} VOC مطرح میشود، که میزان مواد آلی فرار موجود در یک رنگ را بیان میکند [12].

2-6- انواع رنگها :

2-6-1- لعاب ها^{۱۵} :

به عنوان لایه رویی که سطح صافی ایجاد میکند که معمولاً براقیت بالایی دارد. به دو صورت اکسیداسیون در هوا و تبخیر حلال و نوع دوم پخت در کوره میباشد [11].

2-6-2- لاک الکل^{۱۶} :

ترکیبات آنها بر پایه مواد طبیعی است یا ترکیبی است. خشک شدن آنها بصورت حلال تبخیر می باشد. لاک الکلها معمولاً بر پایه نیترو سلولزها هستند. سایر سلولزها شامل رزینهای وینیل و رزینهای اکریلیک هستند [11].

2-6-3- رنگهای بر پایه ی آب :

این رنگ ها با آب رقیق میشوند به سه دسته ی اصلی محلولها، امولسیونها و پخش شدن کلوئیدی تقسیم میشوند. بسیاری از رزینهای ترکیبی (آلکیدها، اکریلیکها و اپوکسی ها) میتوانند خاصیت حلال پذیری در آب بوسیله جذب قطبی گروه های شیمیایی مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و آمید ایجاد کنند که یک هیدروفیلیک قوی هستند. پخش شدن کلوئیدی یخش کوچکی از بایندها هستند که قطرشان از 0/1

^{۱۴}. volatile organic content

^{۱۵}. Enamels

^۳. Loequers

میکرومتر کمتر است. فرق امولسیون ها با آنها تفاوت در اندازه آنهاست که بزرگتر از 1/0 میکرومتر است [11].

2-6-4- رنگهای با درصد مواد جامد بالا: (High-solid paints)

60٪ یا بیشتر حجم این رنگها را مواد جامد تشکیل میدهند. مزایای این رنگها :

1- قابلیت اعمال سریع

2- مقرون به صرفه بودن

3- در اغلب موارد انرژی کمی برای خشک کردن آن مورد نیاز است [11].

2-6-5- رنگهای پودری: (Powder paints)

شامل رزینهای پلاستیک ، پیگمنتهای رنگ و مواد افزودنی هستند [11].

تکنولوژی پوششهای پودری بر اساس استفاده از رزینهای پودری برای پوشش فلز پایه با پوسته ترموپلاستیک یا ترموست است. پوشش بعد از یک لایه از پودر که بوسیله ی گان اسپری پودر پوشش و یا مخزن سیال به فلز پایه اعمال و سپس گرم میشود. بدین وسیله پودر به روی فلز پایه رسوب میشود [13].

2-7- مکانیزم های خشک شدن رنگها:

- اکسیداسیون روغن های خشک شونده غیر اشباع با اکسیژن هوا

اکسیداسیون روغن های خشک شونده غیر اشباع با اکسیژن هوا با اسید های چرب غیر اشباع این روغن ها بوده و در نتیجه واکنش، رزین مایع به یک فیلم جامد تبدیل میشود [10].

- تبخیر حلالها و لاک ها و آب در امولسیون پایه آبی ها (حلال تبخیری)

این گروه بر اثر خارج شدن حلال های آلی از لایه رنگ، خشک شده و تشکیل لایه جامد را میدهند. پس از اعمال آنها بر روی سطح حلالشان تبخیر شده و لایه جامد را تشکیل میدهند که انواع آن در جدول (1-3) مشخص شده است [10].

• واکنش شیمیایی بین اجزا و یا واکنش شیمیایی با بخار آب هوا

رنگ هایی که بوسیله ی واکنش شیمیایی سخت می شوند بسیار با دوام هستند. در ظرفهای جداگانه بسته بندی شده و سپس در حین اعمال با هم مخلوط شده و اعمال می شوند. بعد از اختلاط دو جزء زمان محدودی برای اعمال ان وجود دارد که به آن طول عمر مخلوط رنگ می گویند. با توجه به اینکه این نوع رنگ ترموست هستند، مقاومت حلالی و شیمیایی بسیار عالی دارند. اما اعمال رنگ رویه بر روی آنها مشکل است زیرا بعد از سخت شدن دیگر حلال رنگ رویه نمیتواند رنگ زیرین را حل کند و با آن پیوند خوبی برقرار کند. مثالهایی از این دسته عبارتند از [10] (جدول 2-3):

1- اپوکسی ها 2- کولتار اپوکسی ها

3- پلی اورتانها 4- پلی استرها

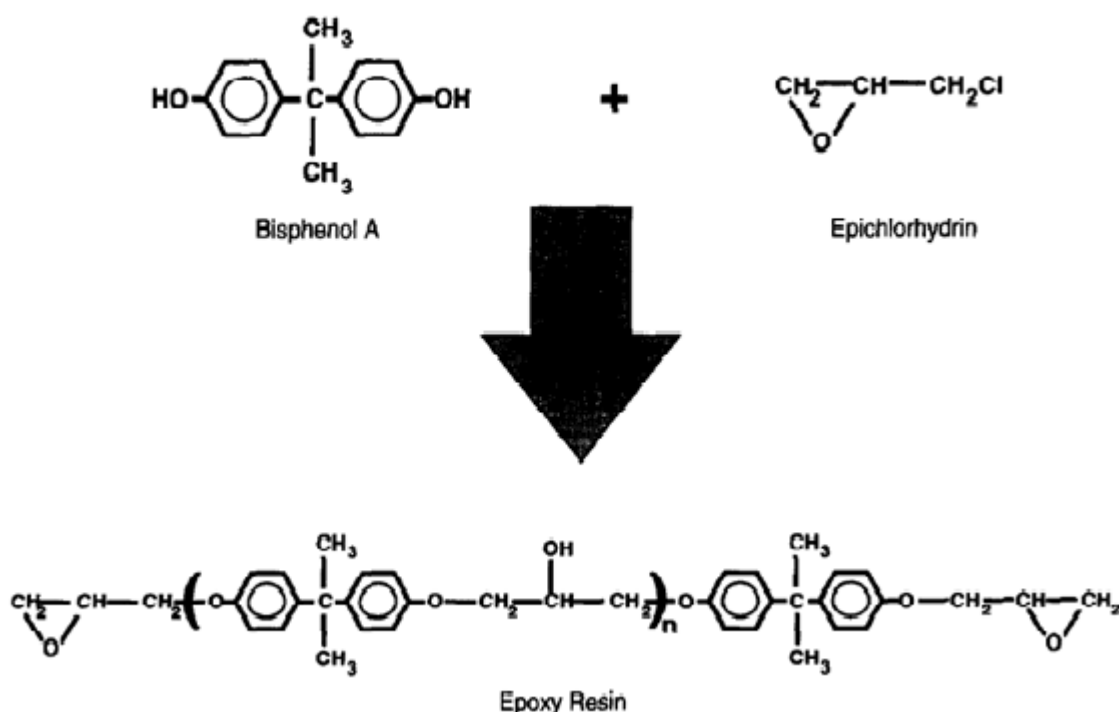
جدول 2-3- طبقه بندی پوشش ها بر اساس نوع خشک شدن [11].

نوع خشک شدن	نوع	پیشنهاد
اکسیداسیون روغن های خشک شونده با هوا	آلئورزین ها	خاصیت ترکندگی مناسب، خشک شدن در زمان طولانی، فیلم نرم
	آلکید	خاصیت ترکندگی و ظاهر مناسب، نامناسب در محیطهای قلیایی
حلال تبخیری (لاکها)	سیلیکون آلکید	طول عمر بالا، مقاومت شیمیایی بالاتر نسبت به آلکید اما نامناسب در محیط قلیایی
	آلئورزین های فنی	مقاومت به سایش مناسب، مقاومت شیمیایی نسبتا خوب، اما استفاده از رنگ تیره رزین در زیر نور مناسب نیست.
	وینیل	مقاومت به آب مناسب، مقاومت حلالی ضعیف، چسبندگی کم به سطح
	کلروکائوچو	مقاومت به آب مناسب، مقاومت حلالی ضعیف
	اکریلات	مقاومت به آب مناسب، مقاومت حلالی ضعیف
	کولتار	سطح نرم و فقط سیاه و محدودیت در استفاده از آن
	پلی وینیل بوتیرال	تنها بعنوان آماده سازی جهت اعمال لایه اولیه
	آکریلیک	استفاده در شرایط محیطی مساعد
	اپوکسی	مقاومت شیمیایی، سایش، آب و حلال مناسب، دچار عیب گچی شدن زیر نور آفتاب
	کولتار اپوکسی	مقاومت به آب مناسب و قیمت مناسب تر نسبت به اپوکسی اما بعنوان لایه رویی مناسب نیست
واکنش شیمیایی با بخار آب	پلی استر	مقاومت به آب و سایش مناسب، مقاومت به محیط قلیایی کم
	روی غیرآلی	نیاز به آماده سازی سطح بسیار مناسب، خاصیت حفاظت کنندگی عالی، مقاومت به سایش، حلال و دمای بالای مناسب، اما در محیطهای خورنده باید از لایه رویی برروی آن استفاده شود.
اورتان		مقاومت شیمیایی، سایش، آب و حلالی مناسب، نامناسب بعنوان لایه رویی

2-8- رنگهای مورد استفاده در محیط دریایی :

2-8-1- اپوکسی ها : اپوکسی ها با فرمولهای شیمیایی متفاوت شامل درصد بالای جامد ، مایع های قابل اسپری شدن و انواع پیوندهای هم جوشی در دسترس هستند و از نظر قیمتی عموماً مناسب می باشند اما بنا به تولیدات خاص دارای قیمت های متفاوت هستند. در حدود ده تا بیست سال در محیط غوطه وری موثرند. اعمال صحیح آنها برای ایجاد اتصال مناسب بسیار حساس است. تعمیرات آن و ترمیم قسمتهای آسیب دیده مشکل است چون پوشش تخریب شده باید کاملاً برداشته شود [14].

ساختار رزین اپوکسی در شکل 2-6 نشان داده شده است.



شکل 2-6- شماتیکی از رزین اپوکسی [15].

رزین اپوکسی در گروه گسترده ای از پوشش هایی که در کشتی سازی استفاده میشوند کاربرد دارند ، خواص مطلوبی مانند : چسبندگی مناسب ، ماندگاری و مقاومت شیمیایی

اپوکسی ها به دو صورت دو جزئی یا سه جزئی کاربرد دارند. بعنوان مثال کولتار اپوکسی ، مخلوطی از کولتار و رزین اپوکسی است [16].

پوشش اپوکسی به دلیل خواص استثنایی مانند استفاده آسان، امنیت بالا، حلالیت فوق العاده و مقاومت شیمیایی بالا، چقرمگی، اعوجاج کم هنگام خشک شدن، مقاومت الکتریکی، مکانیکی و خوردگی مناسب و

چسبندگی بالا به بسیاری از مواد پایه باعث شده است رزینهای اپوکسی کاربردهای وسیعی برای پوششها، کامپوزیتها، مواد رنگ کپسولهای مورد نیاز برای نیمه هادیها و مواد ایزوله برای کاربردهای الکتریکی قرار گیرد. این مواد کاملاً هم رضایت بخش از نظر کاربردی نیستند. در مواردیکه خوردگی بالا، آلودگی و مقاومت به شعله بالا نیاز باشد تقاضا برای رزینهای اپوکسی به عنوان پوششهای مقاوم به آلودگی به دلیل خواص مانند مقاومت بضرره کم، سختی بالا و جذب رطوبت بطور طبیعی بعلاوه خواص شعله پذیری ناکافی محدود شده است. به همین دلیل در آزمایشی با استفاده از ترکیبات بر پایه فسفرها و سیلیکونها خواص آنها را بهبود داده اند. که در نتیجه سیستم های پوشش اپوکسی سیلیکون مقاومت مناسبی در برابر محیط برای زمان طولانی از خود نشان دادند. همچنین از چسبیدن و جمع شدن ارگانسیم های های دریائی بر روی سازه فولادی جلوگیری کرده است [17].

عیبهای زودرس مثل لایه لایه ای شدن و کنده شدن لایه ها در سیستمهای پوشش کولتار اپوکسی در خلیج ها و محیط دریائی مانند خلیج کویت که دارای آب شور و دمای بالاست این مشکل دیده شده است. در این سیستم ها از کولتار اپوکسی با ضخامت فیلم خشک شده 450 میکرون استفاده شده است. اما اکثر پوششهای روی لوله بعد از 4-8 هفته دچار عیب میشود و هزینه سنگینی معادل 4 میلیون دلار را در پی داشته است. برای رفع این عیب از یک سیستم ممانعت کننده که از غلافی مقاوم به خوردگی می باشد استفاده شده تا در محیط های زیر آب یا جزر و مد از سازه حفاظت کند. موادی که به عنوان غلاف (Jacket) استفاده میشود. این مواد ترکیبی از پترولیوم هستند که بصورت نوار می باشند [18].

جنس این نوارهای محافظ در جدول 4-2 آمده است.

جدول 4-2- مواد مورد استفاده بعنوان نوار محافظ خارجی برای جلوگیری از خوردگی [18].

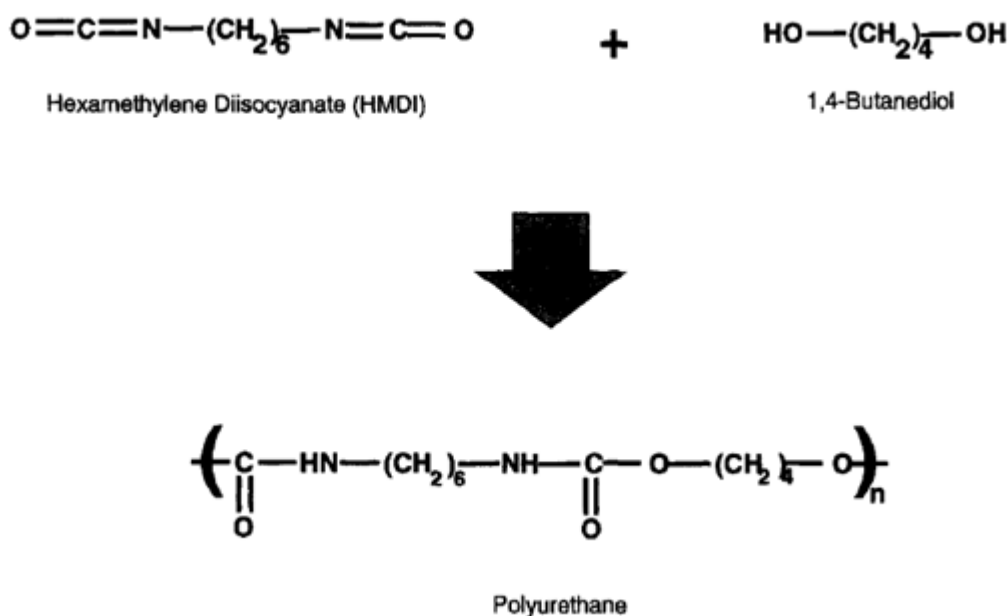
Outer jacket materials specification for aging test

Sample code	Jacket material specification	Average thickness, mm
J1	Polypropylene	3.2
J2	High density polyethylene, HDPE	1.8
J3	Polyurethane material with fabric	Multilayer (1.6 and 4.7)
J4	Polypropylene	2.2

2-8-2- پلی اورتان :

این رزین یکی از رزینهای ساخت دست بشر است که امروزه به عنوان پوشش استفاده می شود. رزینهای پلی اورتاندر دسته وسیعی از پوشش ها مورد استفاده قرار می گیرند. از لعابهای براق سخت تا پوششهای انعطاف پذیر نرم و فومهای عایق بندی [16].

ساختار آن در شکل 7-2 نشان داده شده است:



شکل 7-2- شمایکی از رزین پلی اورتان[15].

دو نوع از پوششهای پلی اورتان وجود دارد :

1- بدون حلال و 100٪ جامد 2- پایه حلالی

این پوششها زمان خشک شدن و محدودیت های بسیار کمتری نسبت به اپوکسی دارند .

سیستم های بدون حلال ضخامت بیشتری را نسبت به سیستم های با پایه حلال دار هستند . اگر چه آنها تمایل به انعطاف پذیری کمتر و مستعد به خرد شدن و جدایش در هوای سرد می باشند. پلی اورتان پایه حلالی دارای انعطاف پذیر بیشتری است اما به نظر می رسد که استحکام پیوندهای آن کمتر است و به راحتی پاره می شود [12].

تعمیرات در بالای سطح آب بسیار راحت است و به دو جزء مواد ترکیبی نیاز دارد و زمان خشک شدن آن کم است [12].

پلی اورتان بصورت تک یا دو جزئی میباشد. برای سیستمهای دو جزئی ، یک ترکیب ایزوسیانات و دیگ ری ترکیب پلیول است. به خاطر فعالیتهای ایزوسیانات پلی اورتان به رطوبت حساس است و میزان براقیت آن زمانی که به صورت پوسته تر در محیط با رطوبت بالاست ممکن است کاهش یابد. سمی بودن ترکیبات ایزوسیانات بزرگترین معضل است. پلی اورتان آلفاتیک مقاومت بسیار خوبی در برابر UV دارد و پلی اورتان آروماتیک مقاومت شیمیایی بالایی دارد [10].

مزایا و معایب پلی اورتان عبارتند از :

- مزایا

VOC کم، سختی یا انعطاف پذیری مناسب ، خاصیت براق بودن ، دوام و عمر بالا، مقاومت به سایش مناسب

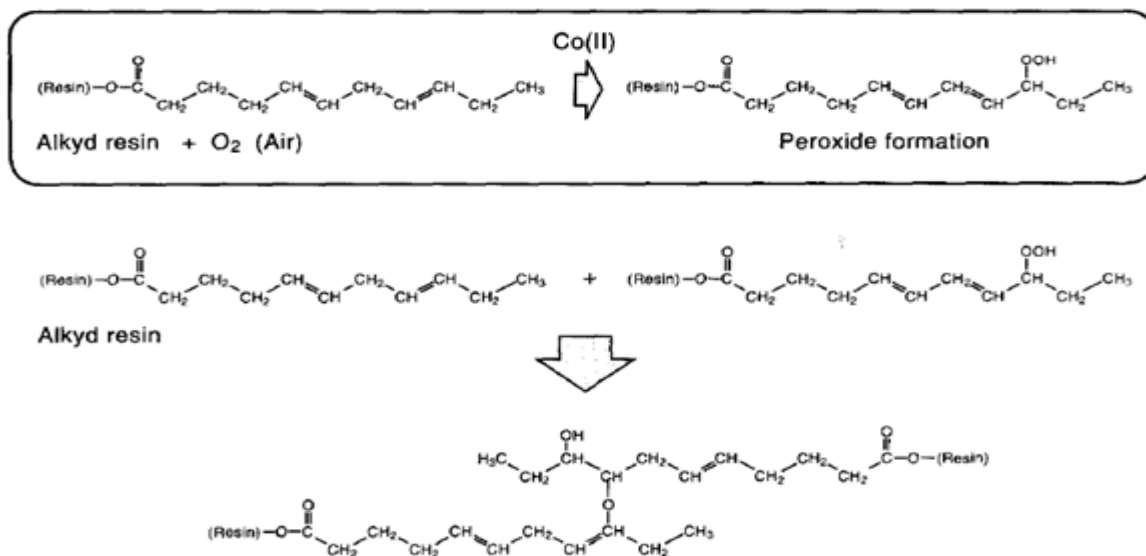
- محدودیت ها

سمی بودن بالا و نیاز به مراقبت و حفاظت افراد، حساس به رطوبت و افت براقیت، مهارت در اجرا، عمر نگهداری محدود، آماده سازی سطح بالا، قیمت بالا [10].

2-8-3- آلودگیها :

روغنهای خشک شونده ی اصلاح نشده که به راحتی اجرا می شوند و نیاز به آماده سازی سطح بالایی ندارند و دارای انعطاف پذیری خوبی هستند. به راحتی بر روی سطح پخش میشوند و با سطح مواد پیوند می خورند. گرچه دارای چندین نقطه ی ضعف هستند : به کندی خشک میشوند و پسماندهای سطحی دارند و همچنین دوره نگهداری محدودی را ایجاد میکنند. آنها را نمیتوان در سرویسهای غوطه ور در آب دریا یا در محیط قلیایی مثل بتن استفاده کرد. چرا که به راحتی هیدرولیزه میشوند [10].

شکل 2-8 شماتیکی ساختار آلودگیها را نشان میدهد



شکل 2-8- شماتیک ساختار آلکیدها [15].

پوشش‌های آلکیدی با تغییرات که در فرمولاسیون روغنهای خشک شونده و اصلاح آنها صورت میگیرد، خواص متفاوتی مثل خشک شدن بسیار سریع نسبت به اصلاح نشده پیدا میکنند. سیلیکون آلکیدها که با اضافه کردن سیلیکون به رزین آلکید ایجاد میشوند، براقیت بیشتری را دارا هستند. اپوکسی استرها گروه دیگری از روغنهای اصلاح شده هستند که خواص کاربردی بهتری دارا هستند ولی هیچ کدام از آنها برای محیط آب دریا مناسب نیستند. فرمولاسیون روغن خشک شونده التورزین فنولیک برای محیط های غوطه وری در آب دریا مناسب است [10].

به طور کلی آلکیدها به حسب نوع و مقدار روغنی که در ساختمانشان به کار می رود به سه دسته تقسیم میشوند: 1- کوتاه روغن، 2- روغن متوسط؛ 3- بلند روغن [10].

1- کوتاه روغن: زمان خشک شدن آنها پایین است، گرانیوی بالایی دارند و به حلالهای قوی نیازمندند و دارای انعطاف پذیری کم و ضربه خوری ضعیف هستند.

2- روغن متوسط: طول زنجیره ی روغن آلکیدهای روغن متوسط افزایش یافته و انعطاف پذیری بهتری نسبت به کوتاه روغن دارند ولی سختی کمتری را دارا هستند.

3- بلند روغن: این آلکیدها در حلالهای آلیفاتیک قابل حل هستند و زمان خشک شدنشان نسبت به کوتاه روغن افزایش یافته و در سازه های فلزی در اتمسفر دریایی استفاده می شوند [10].

در آزمایشی به بررسی خواص امرالدین که بر پایه ی پلی ایتلین می باشد و به آکسید اضافه شده است پرداخته شده است و مشاهده می شود ، چسبندگی پوشش به سطح فولاد افزایش یافته و ی خواص ضد خوردگی در محیط های دارای محلول سدیم کلرید بهبود نیافته است [19].

به طور کلی مزایا و محدودیت های آلکیدها عبارتند از :

مزایا : 1- اعمال آسان و همچنین تعمیر پوشش به سهولت ، 2- خاصیت تر کنندگی مناسب

3- نسبتا ارزان، 4- انعطاف پذیری اولیه خوب

محدودیتها : 1- مقاومت شیمیایی ضعیف، 2- مقاومت ضعیف در محیط غوطه وری ،

3- مقاومت ضعیف در محیط قلیایی، 4- مقاومت به دمای ضعیف، 5- شکننده شدن پس از گذشت زمان [19].

2-8-4- پوشش های قیری^{۱۷}:

پوششهایی که شامل آسفالت و مواد قیری هستند. این نوع پوششها در گذشته به دلیل ارزان قیمت بودن و اعمال راحت شان مورد استفاده قرار می گرفتند . مقاومت به آب خوبی دارند اما در برابر عوامل محیطی مثل نور خورشید ضعیف هستند. امروزه از این نوع پوششها به دلیل سمی بودن و دوام و ماندگاری محدودشان کمتر استفاده میشود [19].

مزایا و معایب ان عبارتند از :

مزایا : 1- هزینه ی کم ، 2- اعمال پوشش و تعمیر آن به سهولت ، 3- مقاومت به آب مناسب، 4- فیلم تشکیل دهنده ی خوب، 5- آماده سازی سطح در حد کم

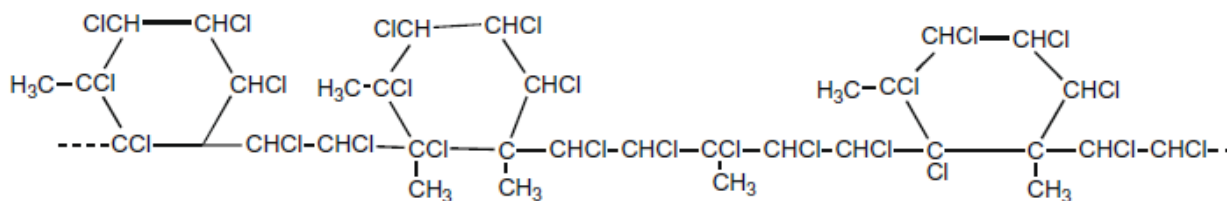
محدودیت ها : 1- مقدار VOC بالا، 2- مقاومت به حرارت کم ، 3- مقاومت به شرایط اب و هوای ضعیف، 4- تنها به رنگ مشکی میباشد [19].

¹. Bitumious

2-8-5- رنگهای کلروکائوچو :

این نوع رنگ ها مقاومت خوبی در برابر آب و واکنشهای شیمیایی دارند. در برابر بخار آب، اسیدهای قوی، مواد معدنی، قلیایی، کپک و قارچ مقاوم هستند. بی بو، غیر سمی، غیر اشتعال می باشند و به سرعت خشک می شوند. نقطه ضعف عمده ی این نوع رنگ ها مقاومت پایین آنها در برابر دما میباشد [16].

ساختار آن در شکل 2-9 آورده شده است.



شکل 2-9- شماتیک رزین کلرو کائوچو [20].

2-8-6- رنگهای وینیل :

پوششهای وینیل استفاده وسیعی دارند. ماندگاری بالا، مقاومت به اسیدها، قلیا ها، مواد شیمیایی و آب دریا را دارند و اشتعال ناپذیرند. اغلب در سازه های دریایی استفاده می شود. زمانیکه کولتار به وینیل اضافه میشود خاصیت حفاظت در قسمت غوطه وری ایجاد می شود. وینیل اکریلیک در قسمتهای مختلف کشتی و سازه های بزرگ اعمال میشود.

محدودیت آن در روش اعمال است که حتما باید اسپری شود همچنین مقاومت حرارتی ضعیفی دارند [16].

2-8-7- رنگ های روی غیر آلی :

پوششهای روی غیر آلی شامل حداقل 80٪ پودر روی می باشند که بر روی سطح پخش می شوند، پودر روی قدرت پوشاندگی بالایی دارد که برای جلوگیری از خوردگی استفاده می شود که به عنوان مواد فدا شونده برای فولاد استفاده می شوند [16].

پوششهای روی غیر آلی معمولا دارای یک رزین سیلیکات هستند و با مکانیزم های متفاوتی سخت می شوند. پوسته سیلیکات سخت است و مقاومت به سایش بالایی دارد. زمانی که با ضخامت بالا اعمال میشود امکان ترک برداشتن آن است. بنابراین آنها معمولا در ضخامتهای کمتر از 5 میلی متر اعمال میشوند [10].

این پوششها نقش حفاظت کاتدی را برای فولاد ایفا می کنند. اما زمانی که محصولات روی خورده شود، و در تخریلهای طبیعی پوسته را پر می کنند و همانند سدی عمل حفاظت را انجام می دهند. اگر این سدهای مانع بر اثر ضربه شکسته شوند، حفاظت کاتدی دوباره انجام می شود تا اینکه محصولات خوردگی روی دوباره منافذ را پر کنند. این نوع پوشش تمیزی و آماده سازی سطح بالایی را نسبت به رنگ های دیگر نیاز دارد و اعمال آن باید توسط عاملین ماهر صورت گیرد. پوشش های روی غیر عالی به خوبی به یکدیگر پیوند نمی خورند و مطمئن ترین راه تعمیر آنها به وسیله پوششهای آلی غنی از روی است. استفاده از پوششهای آلی ممکن است باعث بروز مشکلاتی بر روی لایه روی شود. حبابهای کوچک هوا یا حلالهای بخار شده که از منافذ فیلم سیلیکات عبور کرده اند باعث ایجاد عیب شود. به خاطر همین موضوع از استفاده آنها به عنوان لایه رویی اجتناب می شود [10].

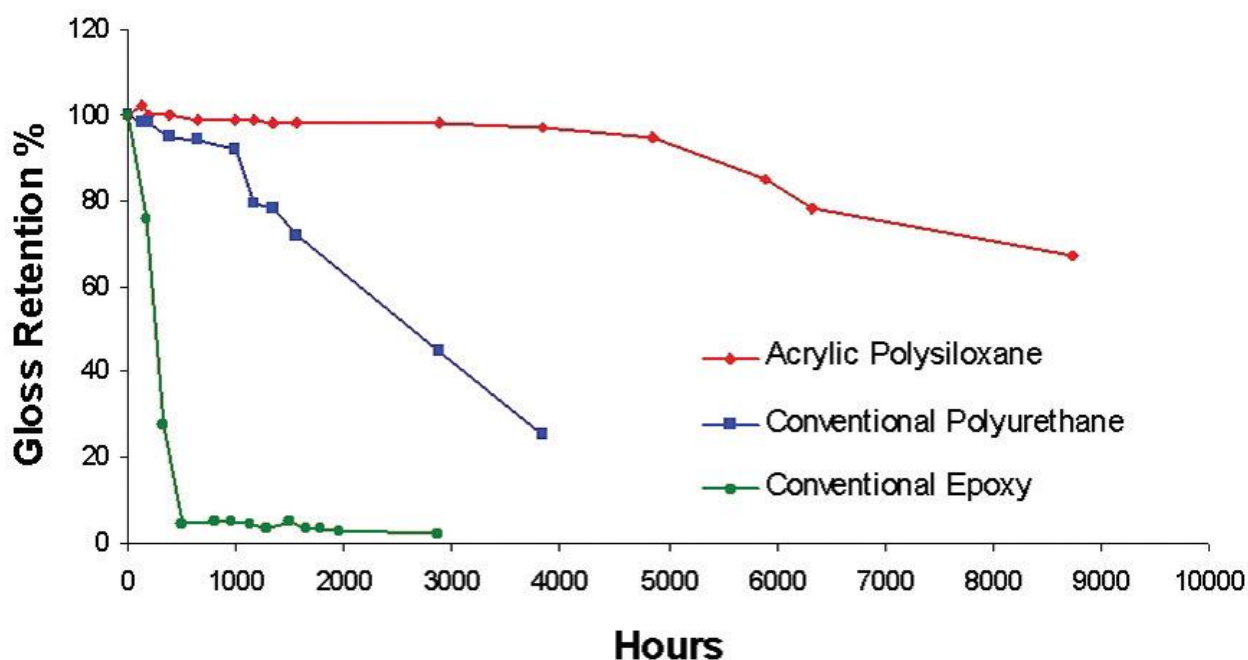
پوشش روی غیر آلی اغلب در محیط های غوطه وری دائم به خاطر خطر محدودیت آن در دوره حفاظت استفاده نمی شود [10].

مزایا و معایب این پوشش عبارتند از:

مزایا: 1- مقاومت به سایش مناسب 2- مقاومت به گرمای عالی 3- ماندگاری خوب 4- مقرون بصرفه بودن محدودیت: 1- نیاز به سطح کاملا تمیز دارد 2- مهارت کسی که اعمال می کند 3- برای لایه رویی مناسب نیست 4- توسط یونهای اسید و باز مورد حمله قرار می گیرد [10].

2-8-8- رنگهای سیلیکونی:

این نوع رنگها جزو رنگهای با کارایی بالا می باشند مقاومت شیمیایی و حرارتی بسیار بالایی دارند. مزیت این رنگها، مقاومت حرارتی و الکتریکی بسیار بالای آنهاست که دیگر رنگها چنین خاصیتی را به این اندازه درنایستند. قابلیت کویلر شدن با آلکیدها را دارند. مقاومت حرارتی فوق العاده، پایداری خارجی و براقیت خیلی خوب از خواص مطلوب آن می باشد. میزان براقیت این رزین های پلی اورتان و اپوکسیدر شکل 1-10 نشان داده شده است. این درحالیست که شکنندگی و دمای بالای مورد نیاز برای پخت از خواص نامطلوب این نوع رنگهاست و از دیگر مشکلات استفاده از این نوع رنگها، قیمت بالای آنها میباشد [9].



شکل 10-2- مقایسه دوام براقیت رزینهای سیلیکونی در برابر پلی اورتان و اپوکسی [21].

2-8-9- رنگهای اکریلیک:

رزینهای اکریلیک محصول پلیمریزاسیون اسیدهای اکریلیک متااکریلیک و مشتقات آن می باشد که تفاوت اسید متااکریلیک با اسید اکریلیک در این است که در اسید متااکریلیک گروه متیلیدجای اتم هیدروژن کربن اکریلات نشسته است. از آنجا که مونومرها و مشتقات آن دارای یکبند دوگانه اتیلینی در ساختمان خود هستند لذا قادر به تشکیل پلیمر با وزن مولکولی زیاد از طریق رادیکالهای آزاد میباشند. اکریلیکها بدو دسته کلی تقسیم می شوند: [9]

1- سیستم حلالی 2-سیستم امولسیون

الف) سیستم حلالی

رزینهای اکریلیک حلالی به دو گروه عمده ترموپلاست و ترموست تقسیم میشود.

2-8-9-1- رزینهای اکریلیک ترموست:

رزینهای اکریلیک ترموست، پلیمر استرهای اسید اکریلیک و یا اسید متاکریلیک می باشند که با خود و یا با یک کوپولیمردیگری که دارای عامل فعال هیدروکسیل کربوکسیل متیل آمید و یا اپوکسی می باشند تحت حرارت کراس لینک نموده و تشکیل یک فیلم سختی را میدهند[9].

رزینهای اکریلیک ترموست، پلیمرهایی با زنجیر نسبتاً کوتاه و گروه فعال متنوعی می باشند که تحت شرایط و حرارت معین به دیگر رزینهای فعال که دارای عامل و گروه های فعالی باشند وارد واکنش میگردند. وزن مولکولی متناسب با کوتاهی زنجیر پلیمر می باشد که در نتیجه مقدار درصد جامد بیشتر و کاربرد عملی بیشتر خواهد شد[9].

در ساختمان رزینهای اکریلیک معمولاً گروههای فعال زیر وجود دارند:

1- گروه فعال کربوکسیل 2- گروه فعال هیدروکسیل 3- گروه فعال آمیدی 4- گروه فعال اپوکسی

تمامی گروههای بالا میتوانند با هم وارد واکنش گردند و هم میتوانند با گروههای فعال رزینهای دیگری مانند اپوکسی، ملامین و اوره واکنش دهند مثلاً به همراه رزینهای اکریلیک با گروه فعال کربوکسیل میتوان از رزینهای اپوکسی استفاده نمود. به همراه رزینهای اکریلیک با گروه فعال هیدروکسیل می توان از رزینهای اوره و ملامین و اپوکسی استفاده کرد. رزینهای اکریلیک ترموست با رزینهای آمینو اپوکسی و وینیلی امتزاج پذیر بوده اما با آلکید بلند امتزاج پذیر نبوده و رزینهای اکریلیک در مایزال اسپریت قابل حل نیستند ولی در تولوئن و زایلناسترها و کتونها قابل حل می باشند و در الکلهای انحلالشان کم است. از رزینهای اکریلیک معمولاً به همراه رزینهای اپوکسی در ساخت رنگهایی که فیلم آن محکم و انعطاف پذیری، سختی و مقاومت شیمیایی نیاز باشد مثل وسایل آشپزخانه و وسایل تزئینی فلزی استفاده می گردد [9].

2-8-9-2- رزینهای اکریلیک ترموپلاست:

این دسته از رزینها، پلیمر استرهای اسید اکریلیک و یا اسید متاکریلیک می باشند. رزینهای اکریلیک ترموپلاست ساختمان مشابهی با رزینهای ترموست دارند با این تفاوت که بر خلاف آنها فاقد هرگونه گروه فعال بوده و دارای وزن مولکولی زیادی هستند و همچنین بوسیله مکانیسم تبخیر حلال خشکمی شوند. از این رو، این دسته از رنگها مناسب برای فلزات، پلاستیکها، وسایل ساختمانی، کاغذ و پارچه هستند. این

رزینها رنگی روشن عالی داشته و میل به واکنش کمی با پیگمنت ها دارند. لازم به یاد آوری است که پلی متاکریلاتها فیلم هایی سخت تر از پلی اکریلاتها هستند. حلالهای مصرفی به همراه رزینهای اکریلکترموپلاست تقریبا مشابه با حلالهای ترموست میباشند. رزینهای اکریلک ترموپلاست با آلکید بلند و کلروکاجو امتزاج پذیر نمی باشند و با الکید کوتاه اندک است. رزینهای اکریلک قدرت مرطوب کنندگی خوبی ندارند از این رو می بایستی از آسیابهای راندمان کار خوب استفاده کرد [9].

ب) سیستم امولسیون:

اکریلکهای امولسیونی ترموپلاست، ویسکوزیته پایینی دارند اما وزن مولکولی آنان بالاست. برس خوری خوب دارند و ضد آتش هستند. زمان خشک شدن سریع، مقاومت قلبایی خوب، چسبندگی عالی، سختی و انعطاف پذیری مزایای آن است. اکریلک های ترموپلاست جهت پوشش سطوح خارجی از قبیل سطوح گچی و سیمانیاوقع درآب و هوای بد مناسب می باشند [9].

2-9-3- اکریلکهای امولسیونی ترموست:

نوع ترموست با اضافه شدن مونومرهای اکریلک و متاکریلک که شامل گروه های فعال هیدروکسیل، کربوکسیل آمید و یا اپوکسی می باشند، بدست می آیند. رنگ حاصل با ایجاد یک فیلم سخت و براق زمانیکه تحت حرارت 100 الی 180 درجه سانتیگراد قرارگیرد، ایجاد می نماید. استرها و رنگهاییکه با پلیمرهای اکریلکی امولسیونی ترموست تهیه می شوند فیلمی با چسبندگی و مقاومت شیمیایی بیرونی عالی ایجاد می نمایند [9].

در جدول 2-5 خلاصه ای از رزینها و خواص آنها آورده شده است.

جدول 2-5: انواع رزینها و خصوصیات آنها [1].

رزین	موارد در دسترس	مدل خشک شدن	خواص مطلوب	خواص نامطلوب	قیمت	استفاده
آکریلیک	حلالی، پایه آب، پودری	هواخشک، پخت	شفاف، طول عمر مناسب، مقاومت گرمایی و شیمیایی مناسب	چسبندگی کم، مستعد ترک دار شدن	متوسط	بعنوان لایه رویی، بطور کلی مصارف صنعتی
آلکید	حلالی، پایه آبی	هواخشک، پخت	انعطاف پذیری مناسب، طول عمر خوب، تطبیق پذیری مناسب	مقاومت به محیط قلیایی ضعیف و نرم بودن پس از خشک شدن	پایین	مصارف تجاری بعنوان لعاب و بطور کلی رنگ رویی
کلروکائوچو	حلالی	هواخشک	مقاومت اسیدی و قلیایی مناسب	مقاومت سایشی و سختی کم	متوسط	رنگ کف کشتی، رنگ استخرها، وسایل و ابزار کارهای شیمیایی
اپوکسی	حلالی، پایه آب، پودری	هواخشک، پخت	چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی مناسب	دچار عیب گچی شدن در معرض نور	متوسط	بعنوان لایه اولیه، بعنوان رنگ جهت ترمیم، کاربری در محصولات فلزی
فنولیک	حلالی، پایه آب	هواخشک، پخت	سختی، چسبندگی، مقاومت شیمیایی و خوردگی مناسب	تیره رنگ، تنها در رنگهای تیره قابل استفاده می باشد	بالا	آستر قوطی ها، تانکها، رنگهای ترمیمی برای فلز
پلی استر	حلالی، پایه آب، پودری	هواخشک، پخت	براقیت بالا، سختی و مقاومت شیمیایی مناسب	چسبندگی کم و احتمال هیدرولیز شدن در بعض شرایط	بالا	مناسب برای چوب، پوشش کویل بخصوص در مورد پخت شده آن
پلی اورتان	حلالی، پایه آب، پودری	هواخشک، پخت	مقاومت شیمیایی، مقاومت سایش، سختی و دوام عمر مناسب	بعضی از انواع آن دچار عیب گچی شدن و زرد شدن در معرض نور هستند	متوسط	رنگ بدنه هواپیما، بعنوان رنگهای ترمیمی، رنگ برای فلزات و پلاستیک ها
سیلیکون	حلالی، پایه آب	هواخشک، پخت	مقاومت بدمای بالا، دوام عمر و شفافیت و حفظ رنگ بالا	مستعد به شکسته شدن و ترک برداشتن و در موارد اصلاح نشده نیاز به پخت دارد	بالا	لایه نهایی برای تمامی موارد دما بالا و بعنوان لایه نهایی سیستم رنگ فلزات
وینیل	حلالی، پایه آب	هواخشک، پخت	مقاومت شیمیایی انعطاف پذیری، خشک شدن سریع	درصد جامد کم	متوسط	آستر قوطی ها و تانک ها و بعنوان رنگ تزئینی فلزات




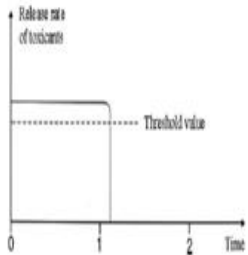



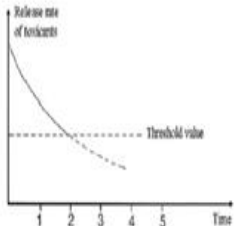
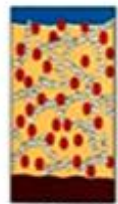


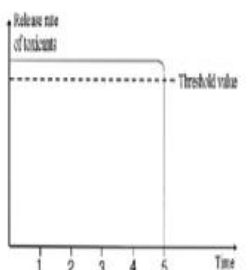
2-10-8- رنگهای ضد آلودگی :

ضروریست که سیستمهای رنگ آمیزیمحافظ برای قسمتهای زیر آبکشتیشاملیکپرایمرضد خوردگی و رویه ضد آلودگی باشد. گاهی اوقات یک پوشش میانی مناسب بین پرایمر و رنگ ضد آلودگی اعمال میشود، به ویژه هنگامی که ضد زنگ پرایمر شامل مؤلفههایی باشد که تاثیر منفی بر روی چسبندگی رنگ ضد آلودگی باشد به عنوان مثال در مورد پرایمر حاوی قطران زغال سنگ، که تمایل به بیرون آمدن به سمت ضد آلودگی دارد، که وجود این لایه بر روی بازدهی آن موثر می باشد [3].

سیستم های رنگ مدرن به طور معمول شامل پرایمر دوجزئی اپوکسی می باشد. استفاده از پلی یورتان و کولتار اپوکسی به دلایل زیست محیطی ممنوع است. در همین حال، بر اساس تحقیقات صورت گرفته فیبرشیشه استحکام مکانیکی و نفوذ ناپذیری بخار آب را بهبود بخشیده است و افزایش قابل توجهی در استفاده از این ماده به عنوان تقویت برای پرایمرهای فوق، به خصوص در منطقه غوطه ور از کشتی که از نظر نیروهای مکانیکی و قرار گرفتن در معرض جو موضوع قابل توجهی می باشد [3].

2-10-8-1- انواع رنگهای ضد آلودگی مورد استفاده بر روی پوسته فولادی در نیمه دوم قرن 20

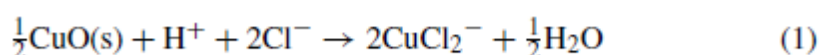
این محصولات رنگ، بر اساس پراکندگی زیست کشنده انواع مختلف رزین پلیمری، در طول دهه های اخیر با توجه به تمایلی مکانیزم به انتشار زیست کشنده آب دریا مورد استفاده قرار می گیرند. این مکانیزم ها بر اساس نوع کاربرد، رفتار و مدت ماندگاری پوشش ضد آلودگی به دست آمده اند. شکل 1-2 خلاصه ای از نوع اصلیرنگ ضد آلودگی در این گروه، مکانیزم رفتار آنها و میزان انتشار زیست کشنده در طول زمان، نشان میدهد [3].

نوع رنگ	زمان	ترکیب اصلی		مکانیزم پیشنهادی			میزان سموم آزاد شده در طول زمان
		رزین	پیگمنت/سموم	ابتدای عمر	نیمه عمر	پایان عمر	
ماتریس های حلال	1950	روزین (کولوفن)	مس، آرسنیک، روی، جیوه یا اکسید آهن				
ماتریس های غیرحلال	1955	رزین های آکریلیک، رزین های وینیل یا پلیمرهای کلروکاتوچو	اکسید مس و روی به همراه فاقد ترکیبات فلزی آلی				
رنگ های خودصیقل دارای قلع (TBT-SPC)	1974	آکریلیک پلیمر (معمولا متیل متاکریلات) با گروه های TBT، کوپلیمر شده با رزین استر	اکسید روی و رنگدانه های نامحلول یا اکسید مس، TBT و کمک کننده سموم				

شکل 1-2: گروه های اصلی رنگهای ضدآلودگی مورد استفاده بر روی فولاد در نیمه دوم قرن بیستم [3].

2-10-8-1-1-رنگدانه های سمی:

انسان به مدت طولانی با خواص مس به عنوان یک ماده سمی برای گروه وسیعی از موجودات دریایی آشنا بوده است. در نتیجه، در انواع رنگهای ضد آلودگی های سنتی، از ترکیبات مس به عنوان رنگدانه های خود استفاده شده است. که در آن ترکیبات مس منتشر شده به خوبی شناخته شده است، که توسط واکنش زیر توضیح داده شده است: [3]



با اینحال، یونهای مسدر برابر انواع رسوبموجودات زنده به یک اندازه موثر نیستند و حساسیتیون مس در برابر انواع آلودگی ها بترتیب مقابل کاهش میابد: 1- میکروارگانسیم ها، 2- بی مهرگان، 3- جلبک، 4- صدف

وماکرو فیتها. علاوه بر این، وجود مواد شیمیایی محلول در آب می‌توانند با یونهای مس پیوند ایجاد کنند و با کاهش غلظت مس میزان سمی بودن آن را کاهش دهند [3].

ترکیبات آلی فلزی بسیاری بعنوان میکروب کش ها مورد مطالعه قرار گرفته اند، از مهمترین آنها به ترکیبات RMe X می‌توان اشاره کرد که R یک رادیکال ارگانیک، Me فلز و X هالید یا رسوب اسید است. در این میان جیوه آلی (RHgX)، آرسنیک آلی (RAsX)، سرب آلی (RPbX) و اخیراً "ترکیبات قلع آلی (RSnX) اشاره کرد. در گذشته توجه بسوی تری بوتیلن (TBT) و ترکیبات آن جلب بوده است که بسیار سمی بوده و برای جانداران دریایی و سخت پوستان مضر می‌باشد که بدلائل زیست محیطی استفاده از آن ممنوع شده است [3].

تعدادی از تقویت کننده های میکروب کش ها که در حال حاضر استفاده میشوند شامل:

- Irgarol 105 (2-methylthio-4-tert-butylamine-6-cyclopropylamine-striazine)
- Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea)
- copper pyrrithione
- zinc pyrrithione
- Sea-nineTM 211 (member of 3(2H)-isothiazolone)
- Zineb
- Ziram

ساختار و فرمول شیمیایی ضد آلودگی ها در جدول 2-6 آورده شده است.

بر اساس تحقیقات صورت گرفته Zinc Pyrithione و Zineb کمترین ضرر را برای محیط زیست دارند در حالیکه Irgarol و Diuron بیشترین ضرر را دارند. مواد بسیاری در گذشته جهت جلوگیری از آلودگی های دریایی مورد استفاده قرار گرفته اند که بدلیل سمی بودن رویکرد بسوی مواد دیگری بوده است [3].

جدول 2-6: ساختار میکروب کش ها [22].

Actives approved for use in antifouling coatings by the UK HSE

Biocide (IUPAC name)	Alternative trade name	CAS no.	Structure
Chlorothalonil (2,4,5,6-Tetrachloro-isophthalonitrile)		1897-45-6	
Dichloftuanid (N'-dimethyl-N-phenylsulphamide)		1085-98-9	
Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea)		330-54-1	
Irgarol 1051 (2-methylthio-4-tertiary-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine)		28159-98-0	
Kathon 5287 (4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one)	Sea-Nine 211	64359-81-5	
TCMS Pyridine (2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonyl)pyridine	Densil 100	13108-52-6	
TCMTB (2-thiocyanomethylthio) benzothiazole	Busan	21564-17-0	
Zinc pyrithione (bis(1-hydroxy-2(1H)-pyridethionato-o,s)-(T-4) zinc)		13463-41-7	
Zineb (zinc ethylenebis-(dithiocarbamate))		12122-67-7	

2-10-8-2- رنگهای قابل حل ماتریس:

این رنگ ها، بارزین های مبتنی بر روزینو مشتقات آنها می باشند، ترکیب رنگدانه های سیمیمانداکسید هایمس، آهن یا روی، و پیش از این نیز، آرسنیک و جیوه هستند. این نوع رنگها در دهه 1950 توسعه یافته و محلول در آب دریا هستند، در حال حاضر استحکام مکانیکی کم و استفاده از مواد با غلظت بسیار کم در آنها، استفاده این نوع از رنگها را محدود کرده و همچنین از نظرسایند چار مشکل می باشند، آنها را برای حفاظت از بیش از 12-15 ماه تضمین نمی کنند [3].

مزیت اصلی آنها این است که می توان آنها بر روی لایه های اولیه نرم از جنس قیر اعمال کرد. معایب اصلی آنها مربوط به حساسیت چسبهاکسیداسیون و آلودگی نفتی است. علاوه بر این، فعالیت های نسبتاً ضعیف میکروب کش ها باعث می شود برای کشتی های با سرعت کند و یا کشتی هایی که برای مدت طولانی بی حرکت مانده اند موثر نباشد [3].

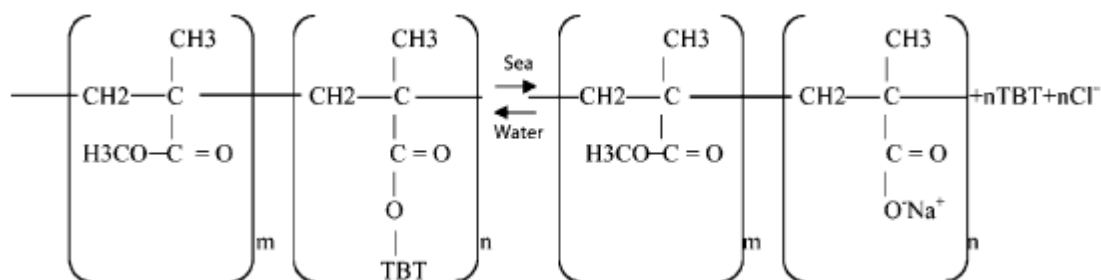
2-10-8-3- رنگهای ماتریس نامحلول و یا رنگ های تماسی:

این نوع رنگ ضد آلودگی از رزین با جرم مولکولی بالا، مانند آکریلیک، وینیل ها یا کلرکائوچو که همه آنها نامحلول در آب دریا هستند تشکیل میشوند. ویژگی آنها استحکام مکانیکی بالاست (که آنها نیز به عنوان رنگهای ضد آلودگی سخت شناخته میشوند). این نوع رنگ ها ظرفیت ترکیب شدن با میزان بالای سم را دارند، که ذرات می توانند در تماس مستقیم با یکدیگر و در نتیجه به تدریج منتشر شود. در حالی که رزین ها قابل حل در آب دریا اینگونه نیستند، آب دریا از طریق منافذ خالی باقی مانده گسترش می یابد و باعث انحلال ذرات سمی دیگر میشود. با اینحال، ذرات سمی در عمق بیشتری از پوسته رنگ هستند، سرعت انتشار سم به تدریج در زمان کاهش اثر حفاظ گاهش می یابد که کارآمدی کمتری خواهد داشت. بدین ترتیب ساختار پوشش بصورت لانه زنبوری درمی آید که منجر به زبری و ناهمواری سطح و مستعد به نگه داشتن آلودگی های دریا در خود می شود و از سوی دیگر باعث مسدود شدن راه های خروج مواد سمی از پوشش می شود. به همین دلیل میزان حفاظت این نوع رنگها بمدت 12-24 ماه بسته به شرایط می باشد که باعث محدودیت استفاده از آن در برخی کشتی ها می شود [3].

2-8-10-1-4- رنگهای خود صیقل TBT:

این دسته از رنگ‌ها سازگار با هر دو بدن هفلادوآلومینیوم می‌باشند. این رنگها بر پایه یک کوپلیمر اکریلیک (به طور معمول متیل متاکریلات) با گروه های TBT متصل شده به زنجیره پلیمر اصلی توسط پیوندهای استر هستند که در آن پلیمر، محلول در آب دریا است. از آنجایی که این انحلال را می‌توان در سطح مولکولی کنترل شود، این امکان وجود دارد اثر خود صیقل در این رنگ‌ها بدست آید. این رنگها شامل رنگدانه های سمی مانند: اکسید مس، و در نتیجه خواص ضد آلودگی بالا در شرایط دریایی هستند [3].

پس از غوطه وری، ذرات رنگدانه محلول در تماس با آب دریا شروع به حل شدن می‌کنند. بر خلاف رنگهای ماتریس نامحلول، در این نوع از رنگ، که در آن متاکریلات TBT و کوپلیمر متیل متاکریلات آگریز هستند، از نفوذ آب به داخل پوسته جلوگیری میشود. به این ترتیب، آب دریا به سختی موفق به پر کردن خلل و فرج ایجاد شده توسط انحلال ذرات رنگدانه های محلول میشود، همانطور که در شکل 2-12 نشان داده شده است پیوند کربوکسیل TBT انحلال کمی در شرایط قلیایی دارد و ناپایدار است، در نتیجه در آب دریا، عمل هیدرولیز پوشش به آرامی صورت می‌گیرد: [3]



شکل 2-12: شماتیک از عملکرد رنگهای خود صیقل TBT [3].

در این زمان، آب دریا رنگدانه های بیشتری را حل می‌کند و باعث میشود منطقه رها شدن رشد کند و پوسته شکننده کوپلیمر ایجاد شود و به راحتی در آب دریافسایش یابد پس از آنیک منطقه تازه از پوشش برای انتشار بعدی را آشکار میکند (اثر خودپرداخت) [3].

رنگ های از این نوع معمولاً بگونه ای فرموله می شوند تا نرخ صیقل شدنی نزدیک به 20-5 میکرومتر در سال شود، که فواصل زمانیدر لنگرگاه تا دوره های زمانی 5 سال افزایش یافته است.

از دیگر مزایای این نوع رنگها اینست که به ه نگام پوشش مجدد و یا اعمال سیلر، نیازی به حذف پس مانده های تخلخل ها نیست در حالیکه درباره رنگ های با ماتریس رنگهای محلول یا نامحلول اینگونه نیست [3].

2-10-8-2- رنگهای ضدآلودگی سازگار با محیط زیست و انسان:

با توجه به مسائل زیست محیطی و مضرات شناخته شده، تاثیر و تنوع رنگهای خودپرداخت TBT، کاربرد آنها بعد از 1 ژانویه 2003 و وجود آنها بر روی سطح کشتی ها بعد از 1 ژانویه 2008 منع شده است. از این رو تولیدکنندگان رنگ مجبور به تولید رنگهای ضدآلودگی سازگار با محیط زیست شده اند، محصولاتی که اخیراً به بازار ارائه شده است شامل سه گروه: رنگهای خود صیقل با قابلیت سایش تدریجی (CDPs)، رنگهای خودپرداخت بدون قلع (TF-SPCs) و سیستم های ترکیبی می باشند. جدول 2-7 خلاصه ای از رنگهای اصلی به تازگی توسعه یافته، با گنجاندن اکسیدمس می باشد [3].

2-10-8-2-1- رنگهای خود صیقل با قابلیت سایش تدریجی (CDPs)^{۱۸}:

این رنگها اولین نسل از رنگهای ضدآلودگی بدون قلع هستند و بسیار توسعه یافته تر از رنگهای ماتریس محلول نمیشدند. رزین آنها توسط رزینهای آلی ترکیبی تقویت شده که مقاومت آن بسیار بیشتر از کلوفن (روزین) است و انحلال آن نیز کنترل شده است.

همچنین به عنوان رنگ های فرسایش پذیر شناخته می شوند، این دسته از رنگها تقریباً غیر سمی به همراه رزین های محلول در آب دریا و ترکیب شده با مواد پلیمری هستند که قادر به کنترل سرعت نسبی مکانیسم انحلال / فرسایش با استفاده از فرایندهای فیزیکی می باشند. میکرو بکشی ترکیب شده در آنها ممکن است بگونه ای تنظیم شود که بالاتر از سطح ارائه شده در یک رنگ غیر خود پرداخت با بازدهی مناسب باشد. در تماس با آب دریا، آفت کش ها با رزینهای قابل حل، حل میشوند و فرایند کنترل انحلال مواد باعث "شسته شدن" از سطح می شود. به نظر می رسد نرخ فرسایش مداوم از طریق فرایندهای تعادلی به دست می آید، که در یک زمان کوتاه پس از غوطه وری بدست آمده است شکل 2-13 [3].

جدول 2-7- رنگهای ضد آلودگی توسعه یافته در دهه اخیر [3]

انواع رنگ	مکانیزم
رنگ های با قابلیت سایش تدریجی (CDPs)	ترکیب با آب
رنگ های خود صیقل بدون قلع (TF-SPCs)	هیدرولیز (آبکافت)
سیستم های رنگ ترکیبی (CDPs/SPCs)	ترکیب دو مکانیزم CDP و SPC

^{۱۸}-controlled depletion paints



Fig. 3. Proposed mechanism for ablative/erodible paints (courtesy of Hempel Portugal).

شکل 2-13- مکانیزم رنگهای با کاهش کنترل شده [3].

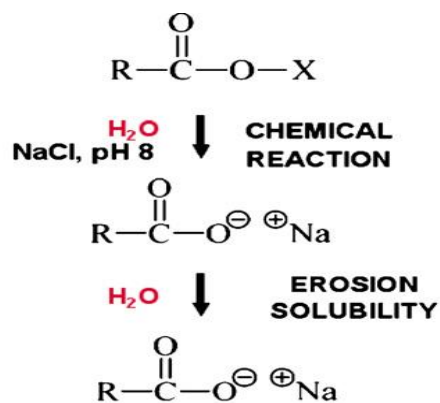
این محصولات عاری از قلع، فرسایش ایده آل مانند رنگهای خود صیقل TBT را ندارند. از دیگر مواردی که میتوان در مورد این رنگها اشاره کرد، حفاظت این رنگها به مدت بیش از یک دوره سه ساله است علاوه بر آن قیمت کمتر آن نسبت به رنگهای خود صیقل TBT است از مزیت این رنگها می باشد [3].

2-2-10-8-2- میکروپوش بدون قلع حاوی رنگهای خود پرداخت (TF-SPCs):

در این نوعاز رنگ، محصولات در ماتریساکریلیکادغام میشوند کهگروه های مختلفمستقلاززنجیرهاصلی به آن افزوده میشوند که بدونقلع هستند. مانندرنگهایخودپرداخت شامل قلع، گروههایمستقل طوری در نظر گرفته شده اند که در تماس با آب دریا نشر خواهند یافت (شکل 2-14) [3].

با این حال، وبا وجود بالا بودن تعداد اختراعات ثبت شدهدر این حوزهتا سال 1996، این گروه ها در هیچ موردیبه اندازه TBT موثرنبودند [3].

علاوه بر این، این رنگها عاری از کلوفون و مشتقات آنها هستند که بدین معناست که پایداری بهتری در برابر نور دارند و برای قسمتهای بالای کشتی دارای ویژگی های مهمی هستند. این نوع رنگها بطور کلی برپایه اکریلیک مس ترکیب شده با میکروپوش ها هستند اما همچنین از اکریلیک روی و دیگر عناصر هم استفاده میشود [3].



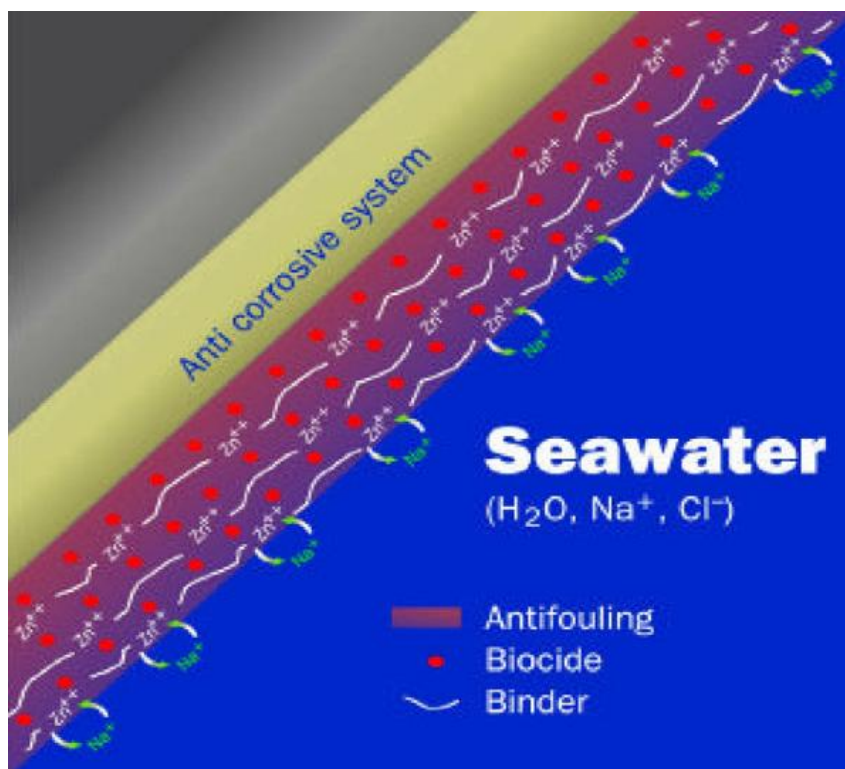
Hydrolysis, ion exchange, physical dissolution, hydration erosion. are the same

- The first step (chemical reaction) can be defined as a hydrolysis or ion exchange process
- The second step (erosion/solubility) is commonly described as physical dissolution or hydration

BINDER SYSTEMS	-X
TBT-SPC Tributyltin self-polishing copolymer	$\text{---Sn}^{\text{R}_1}_{\text{R}_1}_{\text{R}_1}$
CA-SPC Copper acrylate self-polishing copolymer	$\text{---Cu-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}_1$
ZA-SPC Zinc acrylate self-polishing copolymer	---Zn---Y
SA-SPC Silyl acrylate self-polishing copolymer	$\text{---Si}^{\text{R}_1}_{\text{R}_1}_{\text{R}_1}$
ZR-PS Zinc resinate self-polishing system	$\text{---Zn-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}_1$

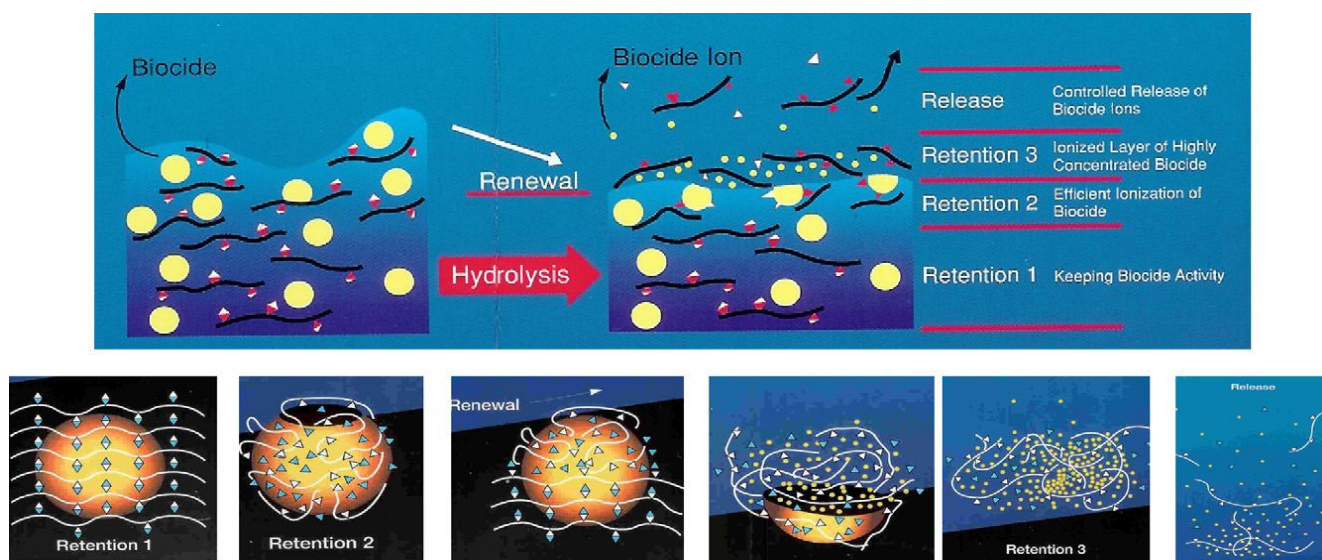
شکل 14-2- مکانیزم ضدآلودگی عاری از قلع شامل گروه های مستقل متفاوت [3].

شکل 15-2 مکانیزم تبادل یونی بین کربوکسیلنمک پلیمر محلول در آب، رویو یونهای سدیم در آب دریا را نشان میدهد.



شکل 15-2: مکانیزم رنگ TF-SPC [3].

شکل 16-2 مکانیزم هیدرولیز فوق فعال را نشان می‌دهد، شامل مراحل مختلف نوسازی، احتباس و آزاد کردن می‌باشد.



شکل 16-2- مکانیزم هیدرولیز رنگهای [3]TF-SPC.

2-8-10-3- رنگهای ترکیبی:

این رنگها براساس مکانیزمهای مختلف و براساس پیشرفت های جدید بر پایه میکرو فیبرهای ارائه شده توسط همپل میباشد [3].

2-9- اندازه گیری نرخ رهائش زیست کش از داخل ماتریس رنگ:

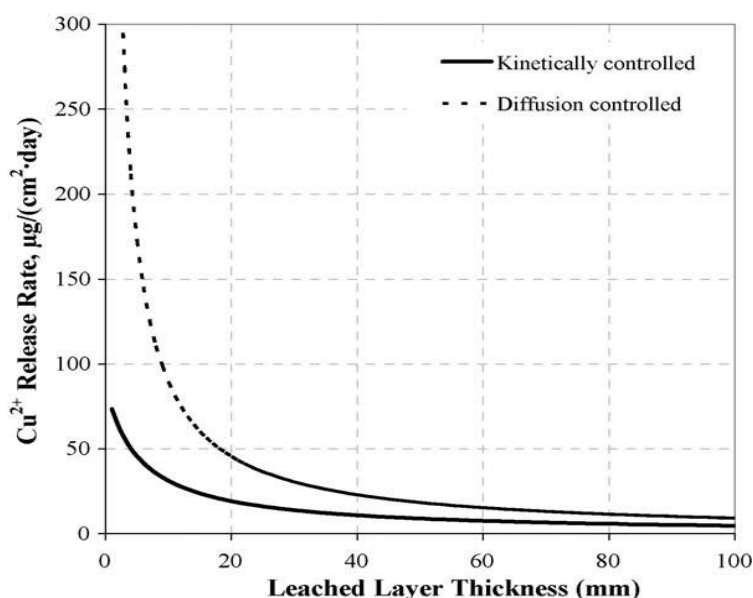
آنالیز شیمیایی برای تعیین میزان زیستکش در هر نمونه از آب محفظه ها مورد آزمایش، تعیین نرخ رهائش آن و پیش بینی عملکرد رنگ در برابر جلبک کاربرد دارد. پس از اندازه گیری میزان زیستکش برای هر رنگ، در هر نوبت از غلظت زیستکش میانگین گرفته، با قرار دادن در فرمول 1-2 که در استاندارد

ASTM D6642-06 آورده شده میزان نرخ رهائش برای هر رنگ به دست می آید [23].

$$\text{LEACH RATE (فرمول 1-2)} = \frac{\{(\text{mg/L}) \times \text{VOLUME (ml.)} \times 24\text{hrs.}\}}{\{\text{AREA (cm}^2\}) \times \text{TIME (hrs.)}\}}$$

10-2- مکانیزم لایه شستشو شونده^{۱۹} رنگ‌های ضدخزه:

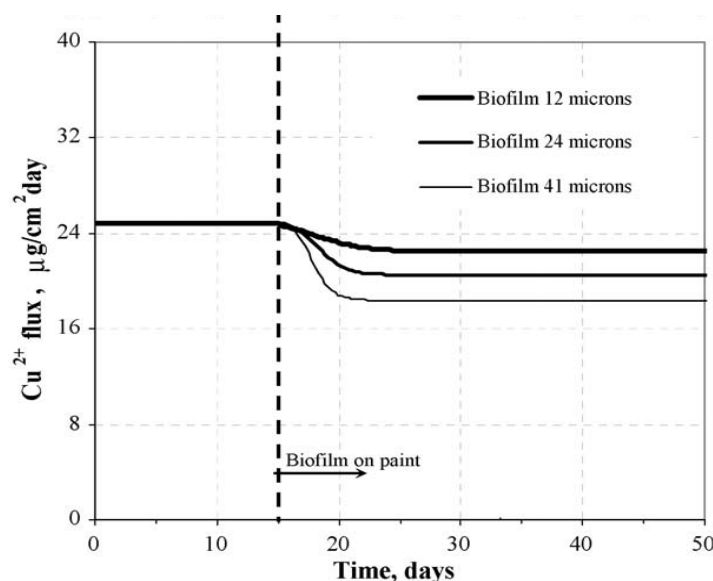
مکانیزم "لایه ترشده" به اینصورت است که در ابتدا نفوذ عامل تعیین کننده و سپس بر اساس سینتیک انحلال و آزادسازی کنترل می‌شود، توضیح این امر به اینگونه است که در ابتدا یونهای کلر و سایر یونها به داخل پلیمر نفوذ کرده و تشکیل کمپلکس با عناصر زیست کش موجود در ماتریس رنگ می‌دهند و سپس براساس سرعت حل شدنشان از داخل ماتریس خارج می‌شوند. در نتیجه مکانیزم شامل سه مرحله 1-نفوذ یونهای محلول در آب دریا، 2- تشکیل کمپلکس با زیست کش داخل ماتریس رنگ و 3- حل شدن آنها و سپس آزاد شدن آنها می‌باشد، در رنگ‌های حاوی زیست کش روی (Zn)، با هجوم کلر بداخل ماتریس رنگ، کلر با روی واکنش داده و تشکیل کمپلکس روی می‌دهد و کمپلکس‌های روی کلرو به خارج نفوذ می‌کنند. در سیستم‌های جاذب آب، انحلال رنگدانه‌ها باید سریعتر از تعادل جامد-مایعی باشد که در رنگدانه‌های قدیمی (نزدیک بسط) اتفاق می‌افتد [24].



شکل 17-2: نرخ آزاد سازی زیست کش براساس تغییر ضخامت لایه تر شونده [24].

از سوی دیگر بابررسی میزان ضخامت لایه تر شونده (لایه ای که یونهای آب را جذب می‌کند) مشاهده شده است که هر چقدر میزان ضخامت این لایه افزایش یابد، نرخ آزادسازی زیست کش‌ها و رنگدانه‌ها

کاهش خواهد یافت. همانطور که در شکل 18-2 مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت این لایه از 12 میکرون به 41 میکرون، میزان آزادسازی یون مس کاهش خواهد یافت.



شکل 18-2: تغییرات نرخ رهایش با افزایش ضخامت بیولایه [24].

11-2- سیستم‌های رنگ برای محیط دمای دریایی بر روی سازه های فولادی :

رنگها معمولا با نوع رزینی که دارا هستند و "گاها" با ترکیب رنگدانه‌هایشان توصیف می‌شوند. بر روی یک سازه، رنگها بصورت تک لایه و یا چند لایه اعمال می‌شوند که به آن سیستم رنگ گفته می‌شود و هر لایه با هدف خاصی اعمال میشود [10].

- لایه اول (آستری) : اولین لایه ای است که اعمال میشود، هدف عمده از این لایه آستری ، تر کردن سطح رویی و ایجاد چسبندگی و مقاومت به خوردگی میباشد. [10].

- لایه میانی پوشش در اغلب موارد برای بهبود چسبندگی و افزایش استحکام میان لایه ی رویی و ایجاد سدی مقاوم بین لایه ها می باشد ، لایه میانی همچنین مانع از تخریب بر اثر عوامل شیمیایی می‌شود.

- لایه رویی به عنوان لایه نهایی نامیده میشود که مقاومت به محیط و واکنش شیمیایی را ایجاد می‌کند. برای لایه ی رویی علاوه بر بحث زیبایی و شفاف بودن، سختی و مقاومت به سایش نیز مطرح است [10].

بطور کلی رزین هایی که برای سازه های فولادی می توان استفاده کرد عبارتند از : آلکيدها ، آلکيدهای اصلاح شده ، اپوکسی ها ، پلی استر اورتان ، رزینهای وینیل ، کلروکائوچوها، رزینهای اکریلیک ، لاک الکل های اولئورزین ، روغن برزک خام و پخته [10].

سیستمهای رنگ باید بر اساس تنشهای خاص و شرایط خاصی که در محیط وجود دارند انتخاب شوند. به طور مثال در محیط اتمسفری پوششی باید انتخاب شود که مقاوم به UV باشد و برای آن (لایه ی رویی) پوششی مثل پلی اورتان مقاوم است و دوام و ماندگاری دارد. برای ناحیه ی جذر و مد پوششی باید انتخاب کرد که نسبت به تنشهای خاصی که وجود دارند و با ضخامت خاص مورد استفاده قرار می گیرند بعنوان مثال پوشش های اپوکسی و پلی استر [25].

برای ناحیه غوطه وری پوششی با ضخامت بالا باید در نظر گرفته شود که علاوه بر مانع بودن در برابر خوردگی با سیستم حفاظت کاتدی اعمالی تطابق داشته باشد . همچنین در این ناحیه آلودگی نیز ممکن است اتفاق بی افتد که حتما از پوششهای ضد آلودگی باید استفاده کرد. امروزه استفاده از پوشش های با بازدهی بالا (پوشش های مدرن) در صنعت کارایی زیادی پیدا کرده است. به طور مثال پوششهایی که بر پایه روغن های خشک شونده نباشد، ترجیحا پوشش های ترکیبی مثل پلی اورتان یا اپوکسی، بطور ذاتی طول عمر و پایداری بیشتری نسبت به پوشش های اکسید شونده در هوا (مثل آلکيدها) را دارا هستند [25].

در سیستمهای چند پوششی استفاده از پوشش سیلیکات روی غیر آلی به عنوان لایه ی اولیه در طی سالیان دراز مورد استفاده قرار گرفته و موفق بوده است. اپوکسی غنی از روی جای سیلیکات روی را گرفته است و برای کاربردهای آب و هوایی مناسب است [25].

همانطور که قبلا گفته شد، پوشش ها، متد اولیه برای حفاظت از سطح هستند. نوع پوشش اعمال شده، آماده سازی سطح قبل از اعمال و ضخامت پوسته بسته به شرایط محیطی مثل غوطه وری در آب شور، آلودگی و وضعیت اتمسفری تعیین می شود [25].

به طور مثال، برای قسمت های تحتانی کشتی که در آب شور غوطه ور هستند، پوشش شامل مانع آلومینیومی به همراه اکسید سمی مس در یک رزین قیری می باشد. این سیستم به راحتی اعمال می شود و نیاز به آماده سازی سطح زیاد ندارد و همچنین تعمیر و نگهداری آسانی دارد. طول عمر مورد انتظار برای این پوشش در اعمال اولیه تحت شرایط مناسب 18 تا 24 ماه می باشد [25].

سیستمها برای اکثر سازه های تازه ساز، تانکهای مخصوص و کشتی های LNG پرسرعت، کلرکائوچو، اپوکسی به همراه رزینهای ضدآلودگی و سیستمهای وینیل اصلاح شده مشخص می شوند [12].

برای محیط اتمسفری پوشش های 3 لایه زینک ریچ اپوکسی با کیفیت بالا و پلی اورتان در خلیج فارس و دریای شمال مورد استفاده قرار گرفته است [25].

برای سه ناحیه اتمسفری، جزر و مد و غوطه وری سه نوع سیستم دیگر پیشنهاد شده است و حداقل ضخامت آن نیز مشخص شده است (جدول 2-8) [26].

جدول 2-8- سیستمهای رنگ برای سه ناحیه اتمسفری، غوطه وری و جزر و مد [26].

Area	Coating types	Coating system
Atmospheric zone	Zinc-rich primer, Epoxies and UV durable topcoat	Minimum 320 μm /13 mils in minimum 3 coats.
Splash zone	Epoxy or Polyester	Minimum 600 μm /24 mils in minimum 2 coats
Immersion	Epoxy	Minimum 450 μm / 18 mils in minimum 2 coats

دو نوع سیستم رنگ برای سازه های ساحلی پیشنهاد شده توسط ارتش امریکا عبارتند از:

1- اپوکسی پلی آمید (sspc paint 22)

2- کولتار اپوکسی پلی آمید (sspc paint 16) [10]

1 - اپوکسی پلی آمید:

این سیستم از سه لایه، رویی، میانی و اولیه تشکیل می شود و یک پوشش دوجزبی می باشد و این پوشش مستعد خشک شدن در دمای پایین 10 درجه سانتیگراد طی 7 روز را دارد [16].

لایه اولیه شامل 65٪ حجمی پوسته جامد شامل رنگدانه و رزین می باشد و ضخامتی حدود 2.5 میلیمتر دارد.

لایه میانی نیز شامل 65٪ حجمی پوسته جامد شامل رنگدانه و رزین می باشد و ضخامت آن نیز حدود 2.5 میلی متر می باشد.

لایه رویی نیز شامل 60٪ حجمی پوسته جامد شامل رنگدانه و رزین است که ضخامت آن نیز حدود 2.5 میلی متر می باشد [16].

ترکیبات آن مطابق جدول 2-9 می باشد:

جدول 2-9- ترکیب سیستم رنگ اپوکسی پلی آمید [16].

INGREDIENTS	PRIMER				INTERMEDIATE				TOPCOAT				STANDARDS ASTM	
	Lb.	(kg)	Gals.	(L)	Lb.	(kg)	Gals.	(L)	Lb.	(kg)	Gals.	(L)		
BASE COMPONENT:														
Red Iron Oxide	17	(7.7)	0.46	(1.7)	68	(30.9)	1.83	(6.9)	—	—	—	(12.5)	D 3722	
Rutile Titanium Dioxide	—	—	—	—	—	—	—	—	115	(52.2)	3.29	(5.5)	D 476	
Magnesium Silicate	86	(38.6)	3.58	(13.6)	68	(30.9)	2.86	(10.8)	55	(25.0)	2.32	(8.8)	D 263	
Mica	28	(12.7)	1.19	(4.5)	23	(10.4)	0.98	(3.7)	18	(8.2)	0.77	(2.9)	D 605	
Lampblack	—	—	—	—	—	—	—	—	2	(0.9)	0.13	(0.5)	D 607	
Organo Montmorillonite ¹	8	(3.6)	0.56	(2.1)	8	(3.6)	0.56	(2.1)	8	(3.6)	0.56	(2.1)	D 209	
95/5 Methanol/Water	3	(1.4)	0.40	(1.5)	3	(1.4)	0.40	(1.5)	3	(1.4)	0.40	(1.5)	—	
Epoxy Resin ²	199	(90.3)	20.10	(76.1)	201	(91.3)	20.30	(76.9)	212	(96.2)	21.41	(81.1)	—	
Leveling Agent ³	10	(4.5)	1.18	(4.5)	10	(4.5)	1.18	(4.5)	11	(5.0)	1.29	(4.9)	—	
Methyl Isobutyl Ketone	43	(19.5)	6.44	(24.4)	44	(20.0)	6.59	(25.0)	46	(20.9)	6.89	(26.1)	—	
Xylene	126	(57.2)	17.36	(65.7)	150	(68.1)	20.64	(78.1)	111	(50.4)	15.28	(57.8)	D 1153	
2-Ethoxy Ethanol	67	(30.4)	8.66	(32.8)	66	(29.5)	8.40	(31.8)	69	(31.3)	8.91	(33.7)	D 364	
TOTALS (Base Component)	586	(266)	59.93	(226.9)	640	(290.6)	63.70	(241.3)	713	(324.7)	62.70	(237.4)	D 331	
CURING AGENT COMPONENT:														
Polyamide Resin ⁴	107	(48.6)	13.20	(50.0)	108	(49.0)	13.33	(50.5)	114	(51.0)	14.07	(53.3)	—	
Xylene	104	(47.2)	14.32	(54.2)	109	(49.5)	15.02	(56.7)	142	(64.5)	19.56	(74.0)	—	
TOTALS (Curing Agent Comp.)	211	(95.8)	27.52	(104.2)	217	(98.5)	28.35	(107.2)	256	(116.3)	33.63	(127.3)		
TOTALS (Formulation)	797	(361.7)	87.45	(331.0)	857	(389.1)	92.09	(348.5)	969	(440.0)	96.30	(364.7)		

¹NL Industries Bentone 27 or equivalent

²Epon Resin 1001, Shell Chemical Company or equivalent

³Beetle 216-8, American Cyanamid Company or equivalent

⁴Versamid 115 (Henkel), Uni-Rez 2115 (Union Carb) or equivalent

¹ NL Industries Bentone 27 or equivalent

² Epon Resin 1001, Shell Chemical Company or equivalent

³ Beetle 216-8, American Cyanamid Company or equivalent

⁴ Versamid 115 (Henkel), Uni-Rez 2115 (Union Camp) or equivalent

2 - کولتار اپوکسی پلی آمید:

این رنگ از دوجز تشکیل شده است. شامل زمینه کولتار و رزینهای پلی آمید بصورت مایع و پلی آمین بعنوان تسریع دهنده زمان خشک شدن می باشد [26].

این رنگ شامل 71٪ حجمی پوسته جامد شامل رنگدانه و رزین می باشد و بصورت دولایه ای می باشد که ضخامت هر لایه حدود 8 میلی متر می باشد. ترکیبات این نوع رنگ در جدول 2-10 آمده است: [26]

جدول 10-2- ترکیب سیستم رنگ کولتار اپوکسی پلی آمید [26].

INGREDIENTS	REQUIRED		TYPICAL COMPOSITION		INGREDIENT STANDARDS
	Min.	Max.	Component A & B		
	Wt. %	Wt. %	Wt.%	Vol.%	
COMPONENT A (82 ± 0.5 Wt. %) (80 Vol. %)					
Coal Tar Pitch	33.0	36.0	28.2	29.0	Paragraphs 4.3 and 5.1
Polyamide Resin	11.0	12.0	9.5	12.4	Paragraphs 4.5 and 5.3
Magnesium Silicate ¹	30.0	33.0	25.8	11.9	ASTM D 605
Xylene ²	18.0	21.0	15.4	22.9	ASTM D 364
Gelling Agent and Activator	2.5	2.6	2.0	2.4	Paragraph 4.6
Accelerator	1.2	1.3	1.1	1.4	Paragraph 4.7
Component A Totals	100		82.0	80.0	
COMPONENT B (18 ± 0.5 Wt. %) (20 Vol. %)					
Liquid Epoxy Resin	---	---	18.0	20.0	Paragraphs 4.2 and 5.2
TOTALS (Component A&B)	100	100	100.0	100.0	

پوششهای سه لایه ای پلی پروپیلن:

پلی پروپیلن برای حفاظت از سطح خارجی در محیط های دریایی و غیر دریایی خط لوله استفاده میشود. پلی پروپیلن یکی از مناسبترین پوشش هایی است که خواص مکانیکی بالا (مقاومت به ضربه، مقاومت به نفوذ و...) و یا مقاومت به گرما و حرارت را داراست. این پوشش مزایایی در مقایسه با پوشش های استاندارد مثل اپوکسی، کولتار و پلی اتیلن دارد [26].

پوشش سه لایه ای:

این پوشش از یک لایه نازک رزین اپوکسی، یک لایه میانی از کوپولیمر پروپیلن اصلاح شده و یک لایه خارجی پلی پروپیلن تشکیل می شود. لایه میانی و لایه خارجی کاملاً با هم منطبق هستند که باعث چسبندگی مناسب بین لایه ها و مقاومت بالا به تخریب کاتدیست.

فن آوری پوشش های پلی پروپیلن سه لایه ای ترکیب از مزایای رزین اپوکسی مثل چسبندگی مناسب با خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی پلی پروپیلن می باشد. در گذشته مواد قیری بطور گسترده ای برای پوشش خارجی لوله استفاده می شدند. این مواد محافظ براحتی اجرا می شدند اما در دمای بالا نرم و در دما پایین شکننده بودند علاوه بر آن در هنگام جابجایی دچار آسیب می شدند. پایداری در برابر UV از مزایای دیگر پلی پروپیلن می باشد [27].

در جدول 11-2 سازگاری رنگهای مختلف با یکدیگر جهت طراحی سیستم رنگ مناسب آورده شده است.

جدول 11-2- سازگاری رنگها با یکدیگر [10].

لایه رویی	واکنش شیمیایی											
	اولئورزینها	آلکید	سیلیکون آلکید	اولئورزین فنولی	وینیل	کلروکائوچو	اکریلات ها	رنگهای قیری	آکریلیک	پلی وینیل استات	اپوکسی	کولتار اپوکسی
لایه اولیه و یا لایه موجود بر روی سطح												
اولئورزینها	C	C	C	C								
آلکید	C	C	C	C								
سیلیکون آلکید	C	C	C	C								
اولئورزین فنولی	C	C	C	C								
وینیل	C	C	C	C								
کلروکائوچو	C	C	C	C								
اکریلات ها	C	C	C	C								
رنگهای قیری	NR	NR	NR	NR								
آکریلیک	C	C	C	C								
پلی وینیل استات	C	C	C	C								
اپوکسی	NR	NR	NR	NR								
کولتار اپوکسی	NR	NR	NR	NR								
زینکریچ اپوکسی	NR	NR	NR	NR								
پلی استر	NR	NR	NR	NR								
روی غیرآلی	NR	NR	NR	NR								
موادسیمانی	NR	NR	NR	NR								
اورتان	NR	NR	NR	NR								

C: معمولاً تطابق دارد NR: پیشنهاد به اعمال آن نمی شود

CT: با شرایط آماده سازی خاص تطابق دارد

2-12- آماده سازی سطوح فولادی جهت رنگهای دریایی:

رفتار پوشش های حفاظتی و محصولات وابسته بر روی فولاد عمدتاً متأثر از وضعیت سطح فولاد، قبل از رنگ آمیزی می باشد. عوامل اساسی که بر رفتار پوشش اثر دارند، عبارتند از: [28]

الف - وجود زنگ و لایه اکسیدی حاصل از خورد.

ب- وجود آلاینده های سطح شامل نمک ها، گرد و غبار، روغن، چربی ها.

ج- پروفیل سطح.

2-12-1- درجات زنگزدگی:

چهار درجه زنگ زدگی که به ترتیب A، B، C و D نامیده می شوند. درجات زنگ زدگی به وسیله شرح نوشته شده به همراه نمونه های تصویری نشانگر آنها، مشخص شده اند (شکل 2-17) [28].

A - سطوح فولادی که عمدتاً با لایه اکسیدی چسبنده حاصل از خورد پوشیده شده اما زنگ زدگی آن در صورت وجود بسیار اندک می باشد.

B - سطوح فولادی که شروع به زنگ زدن کرده است و در نتیجه آن لایه اکسیدی حاصل از خورد شروع به ور آمدن و ورقه ای شدن نموده است.

C - سطوح فولادی که لایه اکسیدی حاصل از خورد روی آنها در اثر زنگ زدگی کاملاً از بین رفته و یا اینکه قابل تراشیدن از سطح می باشد، اما حفره های جزئی برای آنها ایجاد شده که با چشم غیرمسلح نیز قابل دیدن می باشد.

D - سطوح فولادی که لایه اکسیدی خورد روی آنها در اثر زنگ زدگی کاملاً از بین رفته و روی آن حفره های گسترده ای که با چشم غیر مسلح قابل دیدن می باشد وجود دارد.

2-12-2- درجات آماده سازی :

2-12-2-1- blast cleaning (Sa) تمیز کردن بصورت شن پاشی

آماده سازی سطح به وسیله blast cleaning با حروف "Sa" معرفی شده اند.

پیش از عملیات blast cleaning باید تمام لایه های سنگین زنگ به وسیله تراشیدن زدوده شوند. روغن، چربی و چرک های قابل مشاهده نیز باید کاملاً برطرف گردند.

بعد از blast cleaning باید سطح مورد نظر از گرد و غبار و ذرات باقیمانده عملیات پاکسازی شود [28].

• **Sa 1: تمیز کردن بصورت شن پاشی خفیف (Light blast cleaning)**

هنگامی که به سطح بدون بزرگنمایی بنگریم، باید عاری از روغن، چربی و چرک های مرئی بوده، همچنین لایه اکسیدی نورد که چسبندگی آن کم می باشد، زنگ، پوشش های رنگی و مواد خارجی نیز بر روی سطح موجود نباشد (شکل 19-2) [28].



شکل 19-2: درجات زنگ (تصاویر سمت چپ) و نمای سطح آماده سازی شده با درجه Sa 1 (تصاویر سمت راست) [28].

• **Sa 2: تمیز کردن بصورت شن پاشی عمیق (Through blast cleaning)**

هنگام نگرستن به سطح بدون بزرگنمایی باید عاری از روغن چربی و چرک های مرئی بوده، بیشترین مقدار لایه کسیدی نورد که چسبندگی آن کم می باشد، زنگ، پوشش های رنگی و مواد خارجی نیز از روی سطح زدوده شده باشد. هرگونه آلاینده باقیمانده دیگر باید به شدت به سطح چسبیده باشد که از روی آن جدا نشود (شکل 20-2) [28].

• **Sa 2 1/2: تمیز کردن بصورت شن پاشی عمیق تر (Very through blast cleaning)**

هنگامی که به سطح بدون بزرگنمایی بنگریم، باید عاری از روغن چربی و چرک های مرئی بوده همچنین لایه اکسیدی نورد که چسبندگی آن کم می باشد، زنگ، پوشش های رنگی و مواد خارجی کاملاً زدوده شده باشند. هرگونه اثر به جا مانده از آلاینده ها فقط بصورت لکه های خفیفی به شکل خال ها و نوارها به نظر خواهد آمد (شکل 20-2) [28].

• 3 Sa: تمیز کردن بصورت شن پاشی تا درجه نمایان شدن سطح فولاد

(Visually clean steel)

هنگام نگرستن به سطح بدون بزرگنمایی، باید که آن عاری از روغن چربی و چرک های مرئی بوده، همچنین لایه اکسیدی نورد که چسبندگی آن کم می باشد، زنگ، پوشش های رنگی و مواد خارجی نیز کاملاً زدوده شده باشند. این سطح تمیز شده دارای رنگ یکنواخت و کاملاً متالیک می باشد (near white) (شکل 20-2) [28].



شکل 20-2: نمای سطح آماده سازی شده با درجات 2 Sa و 2½ Sa [28].

2-13- کنترل کیفیت پوشش رنگ:

1- اندازه گیری ضخامت پوسته رنگ پس از خشک شدن کامل

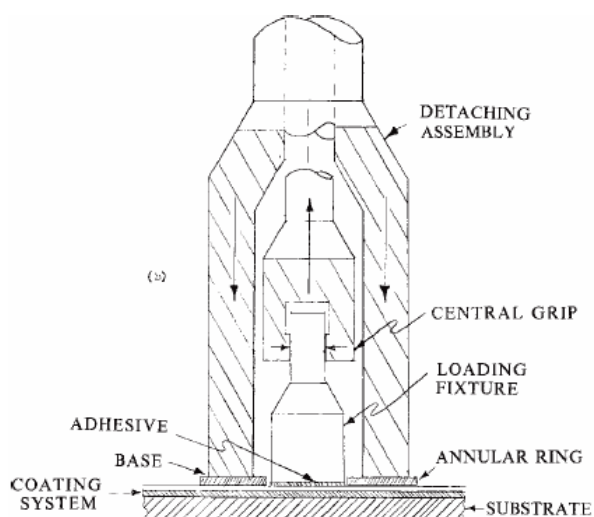
این آزمایش توسط دستگاه های آهنربایی الکترومگنتیت یا اولتراسونیک انجام می گیرد. ابزار باید با سطح فولاد تمیز و آماده شده تنظیم شوند. بنا به سیستم رنگ طراحی شده ضخامت هر لایه باید طبق استاندارد تعیین شده باشد [29].

2- بررسی چسبندگی پوشش

این آزمایش برای تعیین میزان چسبندگی پوشش به زیر لایه میباشد که توسط دو آزمایش کشش توسط دستگاه (pull-off) و روش دیگر بصورت ایجاد دو خط متقاطع (X) بر روی پوشش و با استفاده از چسب‌های مخصوص و قرار دادن آن بر روی ناحیه مشخص و سپس جدا کردن آن میزان چسبندگی تعیین می شود [30].

❖ آزمایش pull-off :

این آزمایش برای چسبندگی رنگ‌های با قدرت کششی زیاد استفاده می‌شود. در این روش وزنه‌ای بنام دالی (dolly) بوسیله چسب‌های بسیار قوی اپوکسی و یا سیلیکونی به سطح چسبانده می‌شود. بعد از گذشت زمان خشک شدن چسب، دالی با یک دستگاه مخصوص با یک نیرویی برحسب مگاپاسکال به سمت بالا کشیده می‌شود و میزان نیروی لازم برای جدا کردن آن مشخص می‌شود. بعضی از این دستگاه‌ها مدرج هستند و بعضی دیگر دارای عقربه‌ای که با پیچاندن دستگاه اعمال نیرو، مقدار نیروی اعمال شده به دالی را نشان می‌دهد (شکل 21-2) [30].

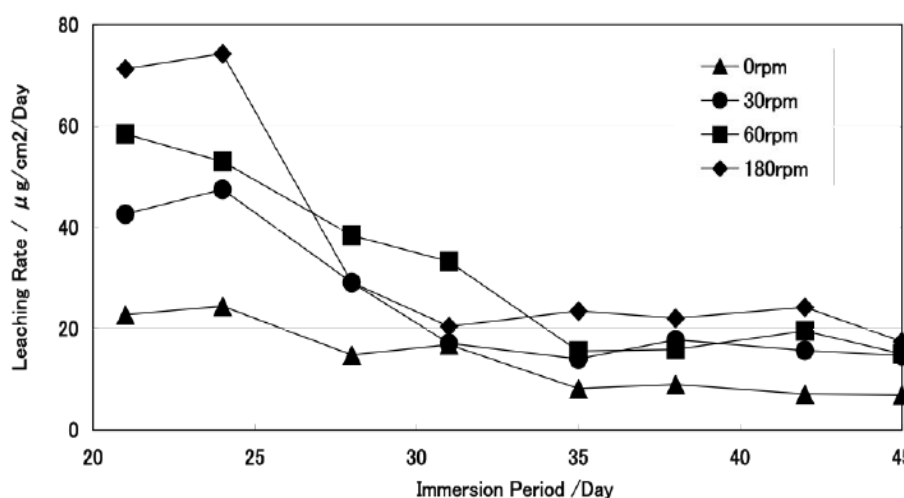


شکل 21-2 : شماتیکی از دستگاه pull-off [30].

3- بررسی میزان مقاومت به آلودگی

در این آزمایش برای اندازه گیری مقاومت به آلودگی میزان آلودگی که به سطح رنگ بچسبد اندازه گیری می‌شود که در دو حالت متحرک و ساکن صورت می‌گیرد. در آزمون متحرک نمونه را داخل آب غوطه‌ور می‌کنند و سپس توسط نیروی که توسط موتور گرداننده اعمال میشود نمونه از حالت سکون در می‌آید. این آزمایش با توجه به حالت های مختلف مانند قسمت زیرین بدنه کشتی شبیه سازی شده است [30]. در آزمایش های دیگری که در رابطه با نمونه های متحرک در داخل آب دریا صورت گرفته است، مشاهده

می‌شود با افزایش سرعت چرخش نمونه‌های رنگ شده در داخل آب، میزان نرخ رهاسازی عناصر داخل رنگ و زیست کش‌ها افزایش می‌یابد. در پژوهشی مشابه که در مورد رنگ‌های ضدخزه در محیط دریا در حالت دینامیک (متحرک در آب) انجام گرفته است نیز مشاهده شده است با افزایش سرعت چرخش نمونه‌ها در داخل آب که شبیه‌سازی حرکت کشتی می‌باشد، نرخ رهایش بیشتری نسبت به حالت‌های با سرعت کمتر هستیم و نهایتاً در تمامی موارد میزان نرخ رهایش کاهش می‌یابد. در شکل 22-2 مقایسه سرعت‌های مختلف چرخش نمونه در آزادسازی زیست کش نشان داده شده است [31].



شکل 22-2: منحنی تغییرات نرخ رهایش رنگ ضدخزه نسبت به سرعت چرخش نمونه‌ها در 45 روز [31].

فصل سوم

روش تحقیق

در این فصل به بررسی وسایل مورد استفاده و مرور روش کار در اعمال سه لایه رنگ بر روی فولاد ساده کربنی پرداخته می‌شود. کلیه مراحل اعمال رنگ و بررسی خواص و ویژگی‌های آن با استفاده از لوازم کالیبره و با دقت بالا انجام شده است.

3-1- وسایل مورد استفاده:

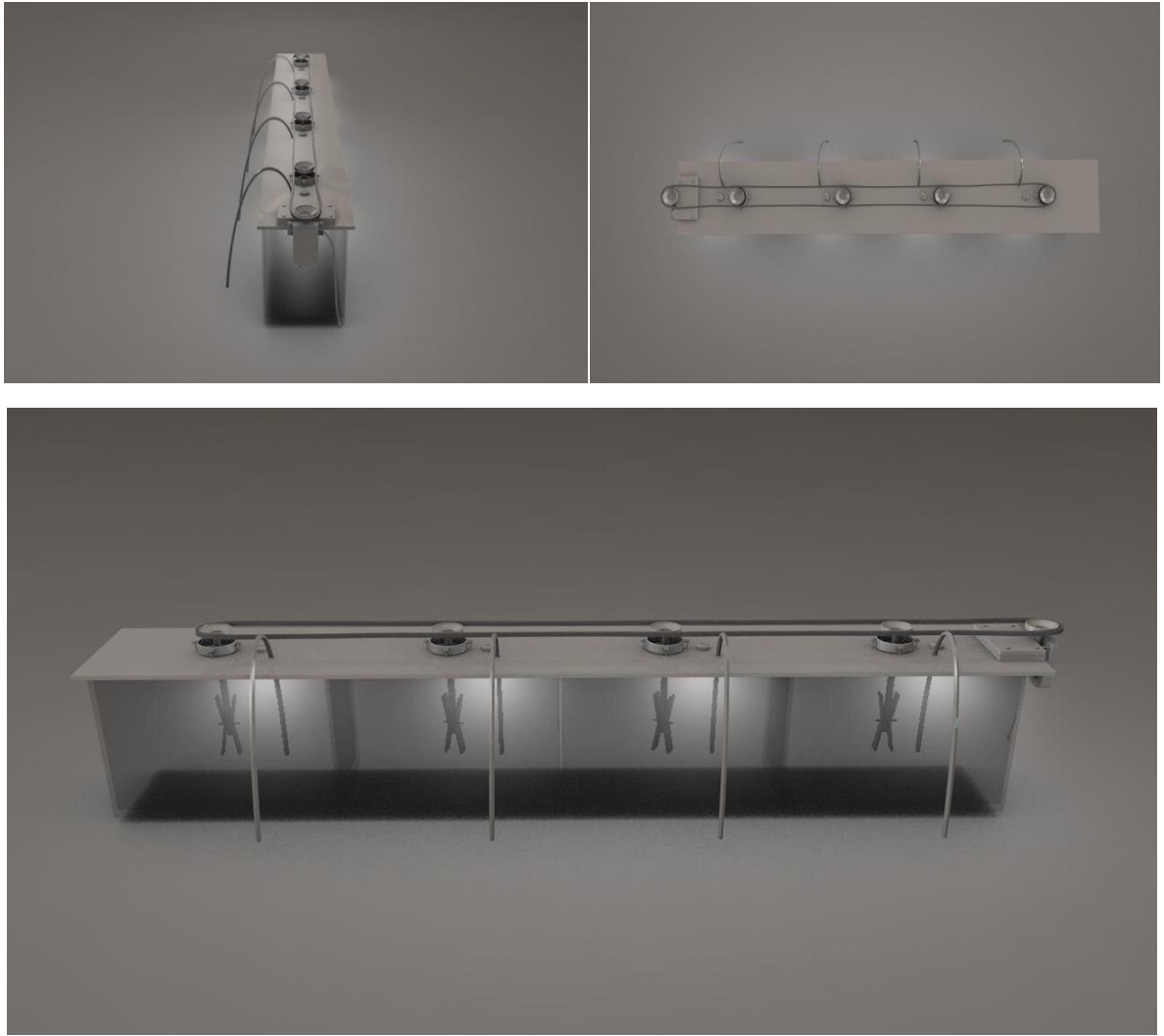
وسایل و لوازمی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند، عبارت‌اند از:

ترازو: در این پروژه برای اندازه‌گیری وزن مواد مورد استفاده از ترازوی الکتریکی چهار رقم اعشار 10000 گرم) مدل METTLER استفاده شده است.

دستگاه مخلوط کن: در این آزمایش از دستگاه مخلوط کن برای مخلوط کردن اجزای مختلف رنگ استفاده می‌شود. این دستگاه بصورت ابداعی ساخته شده است.

دستگاه آزمایش رنگ ضدخزه:

ساخت دستگاه آزمایش رنگ برای انجام این آزمایش با توجه به دو استاندارد D5108-90 و D4939-89 انجام گرفته است [32]. براساس این دو استاندارد آکواریومی شیشه‌ای به ابعاد 40x40x120 سانتیمتر ساخته شده است و به 4 فضای مساوی تقسیم و داخل آن جداسازی کاملصورت گرفته است. با توجه به استاندارد D5108-90 از موتور الکتریکی با قدرت 60r/min که تقریباً برابر سرعت 1 گره دریایی می‌باشد استفاده گردیده است. طراحی دستگاه مطابق شکل 3-1 و 3-2 می‌باشد. با توجه به موارد طراحی شده در آزمایش روشهایی برای تسریع رشد خزه در نظر گرفته شده است که این امر در ساخت دستگاه لحاظ گردیده است. دو مورد آن استفاده از لامپ‌های SMDLED با قدرت نوردهی بالا (حدود 1800Q کلوین) و همچنین ورودی گازهای CO₂ در داخل آب برای تسریع در رشد خزه (در مود آب‌های شیرین) می‌باشد.



شکل 3-1: شماتیک دستگاه آزمایش رنگ ضدخزه



شکل 3-2: دستگاه آزمایش رنگ ضدخزه

3-2- ساخت رنگ ضد خزه:

بر اساس تحقیقات انجام شده نوع رنگ مورد استفاده در آزمایش از نوع رزین‌های نوع چهارم (CDPs) انتخاب شده است. رزین‌های متفاوتی برای استفاده در ساخت رنگ مورد آزمایش قرار گرفتند و سعی بر آن بوده است تا رزین کوپلیمر آکریلیک مورد استفاده قرار گیرد. آزمایش انتخاب رزین به اینصورت انجام گرفته است که رزین بر روی شیشه اعمال گشته و پس از خشک شدن (زمان خشک شدن نیز مدنظر قرار می‌گرفت) بر روی محوری متصل به الکتروموتور قرار گرفته و در داخل آب غوطه‌ور شده است. با جذب مولکول‌های آب رنگ شفاف رزین تبدیل به رنگی مات و کدر شده و استحکام آن نیز پس از جذب آب دارای اهمیت بود. این آزمایش نشان دهنده جاذب آب بودن رزین بوده است. بر اساس آزمایش‌های انجام شده رزین کوپلیمر آکریلیک که مشخصات آن در جدول 3-1 آورده شده است، انتخاب و بعنوان رزین مورد استفاده در رنگ مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول 3-1: نوع رزین و خواص آن.

رزین کوپولیمیر آکریلیک	
Typical Properties	Type
Appearance	Clear liquid
Type	Crosslinking
Solvent	Xylene/Butanol (1:1)
Soluble in	Esters, Ketones, Glycol ethers and Aromatics hydrocarbons
Insoluble in	Some of the Aliphatic hydrocarbons and Some of the Alcohols
Color (Hazen)	0<15
Color (Gardner)	1<
Solids	% 50±1
Acid Value	10-14mg KOH/g
Viscosity at 25°C	600-1000cp
Density at 25°C	0.95g/ml
Flash Point	27°C

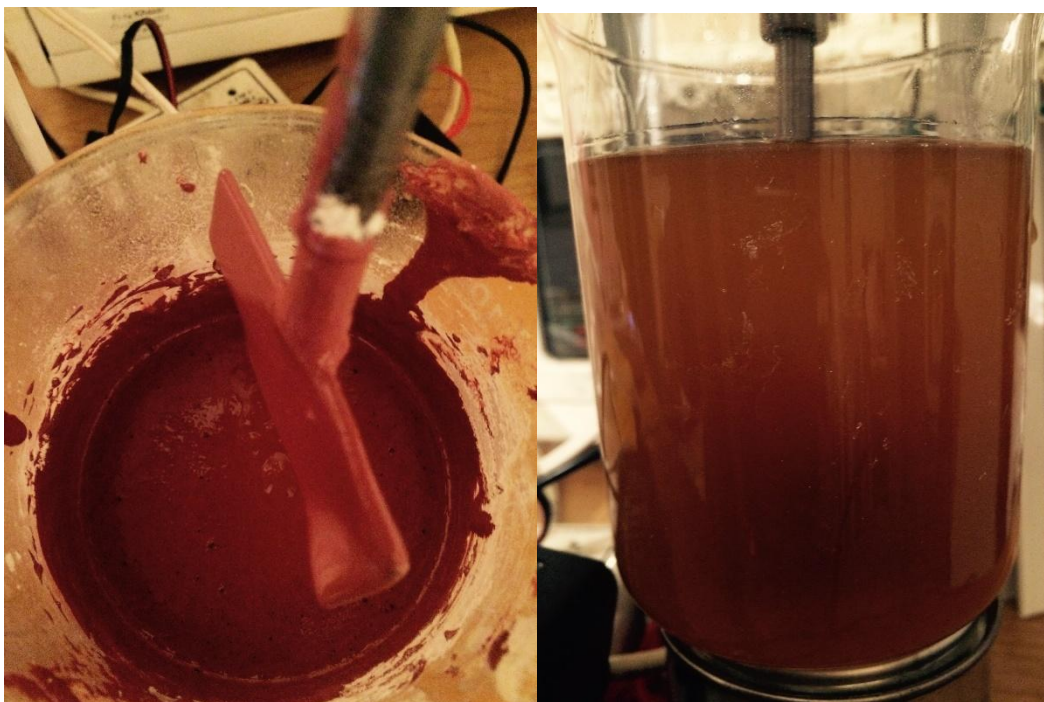
همچنین ساخت رنگ باتوجه به جدول 2-3 صورت گرفت:

جدول 2-3 : اجزای تشکیل دهنده رنگ

Ingredients	%Wt
Binders	296
Booster Biocides (Zineb) و (Ziram)	–
Pigments	2512
Extender	203
Dehydrating agent	3/43
Thixotropic agent	5
Solvent	11/24
Calculated VOC (g/L)	392

3-2-1- مراحل ساخت رنگ :

برای ساخت رنگ ابتدا رزین و روزین را به همراه زایلن مخلوط می کنیم (شکل 3-3 الف) و سپس سایر موارد بجز زیست کش کمک کننده را مرحله به مرحله به مخلوطمان اضافه می کنیم. نهایتا زیست کش را در با مقدارهای متفاوت در داخل زایلن حل کرده و داخل رنگ ساخته شده اضافه می کنیم و با میکسر مخلوط سازی انجام می شود تا رنگ تولید شده کاملاً همگن شود (شکل 3-3 ب). مقادیر اضافه شده مطابق جدول 3-3 می باشد:



(الف)

(ب)

شکل 3-3: الف) ترکیب رزین و روزین و کالیفون ب) رنگ ساخته شده نهایی در دستگاه مخلوط کن

جدول 3-3: مقدار زیست کش موجود در رنگ ضدخزه.

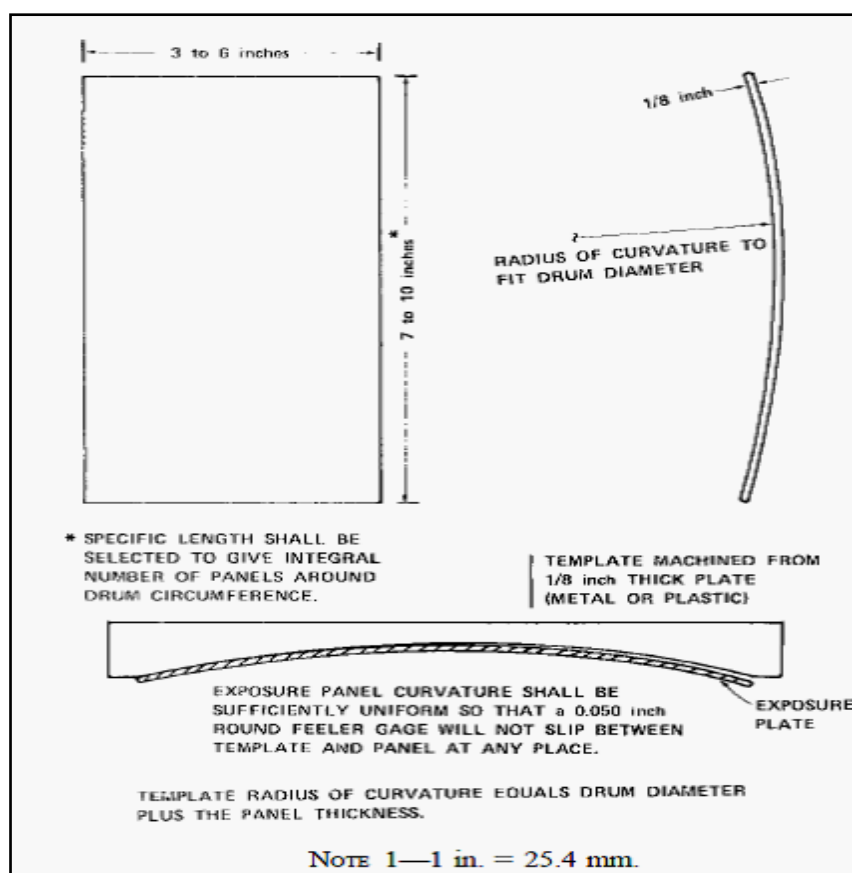
درصد	درصد	مقدار سم	نوع سم
٪6	٪3	Zineb	
٪6	٪3	Ziram	
٪3+٪3	٪1/5+٪1/5	Zineb + Ziram	

3-3- نحوه آماده سازی ورقه های فلزی جهت اعمال رنگ:

برای آماده سازی نمونه های فولادی با توجه به دو استاندارد 89-D4939 و 89-D3623 عمل می شود فولاد از نوع ساده کربنی (st37) بعنوان فلز پایه با ترکیب شیمیایی مطابق جدول 3-4 با ضخامت 3mm استفاده شده است. با توجه به استاندارد ابعاد نمونه ها 8x18 سانتیمتر تعیین شده و انحنا کمی در وسط ورقه ها داده می شود طبق شکل 3-4:

جدول 4-3- ترکیب شیمیایی فولاد st-37.

عنصر	Mn	P	S	C	Fe
مقدار (درصد وزنی)	0.6	0.03	0.02	0.17	باقیمانده



شکل 4-3: قطعه انحنا داده شده برای آزمایش رنگ [33].

نمونه‌ها با توجه به موارد بالا آماده شده و سپس جهت آماده‌سازی سطح و زدودن آلاینده‌های سطحی و ایجاد پروفایل سطحی مناسب پیش از اعمال رنگ سندبلاست شده و بنا بر استاندارد سطح آن باید بدرجه $Sa2_{1/2}$ برسد که این فرایند صورت گرفته و سطح نمونه تا زبری $60\mu m$ بلاست شده و آماده اعمال رنگ اولیه می‌شود.

براساس آنچه در استاندارد و در مورد رنگ‌های ضد خزه مطرح می‌شود سیستم رنگ‌های ضدخزه شامل: 1- رنگ‌های ضدخوردگی و 2- رنگ ضدخزه می‌باشد. بنابراین ابتدا باید لایه رنگ اولیه بعنوان لایه

ضد خوردگی اعمال شود و سپس رنگ ضدخزه بعنوان لایه نهایی اعمال شود بدین جهت پس از آماده شدن نمونه ها، رنگ های ضدخوردگی که بعنوان لایه های اولیه و لایه میانی هستند اعمال می شود.

3-4- اعمال رنگ بر روی صفحات فولادی:

لایه اولیه، رنگ اپوکسی با درصد جامد بالا به همراه پرک های آلومینیوم انتخاب شده است زیرا :

1- مقابل نفوذ آب و شرایط محیطی مقاوم است.

2- چسبندگی بالایی به فولاد ساده کربنی دارد.

3- با لایه میانی که در مرحله دوم اعمال می شود سازگاری دارد.

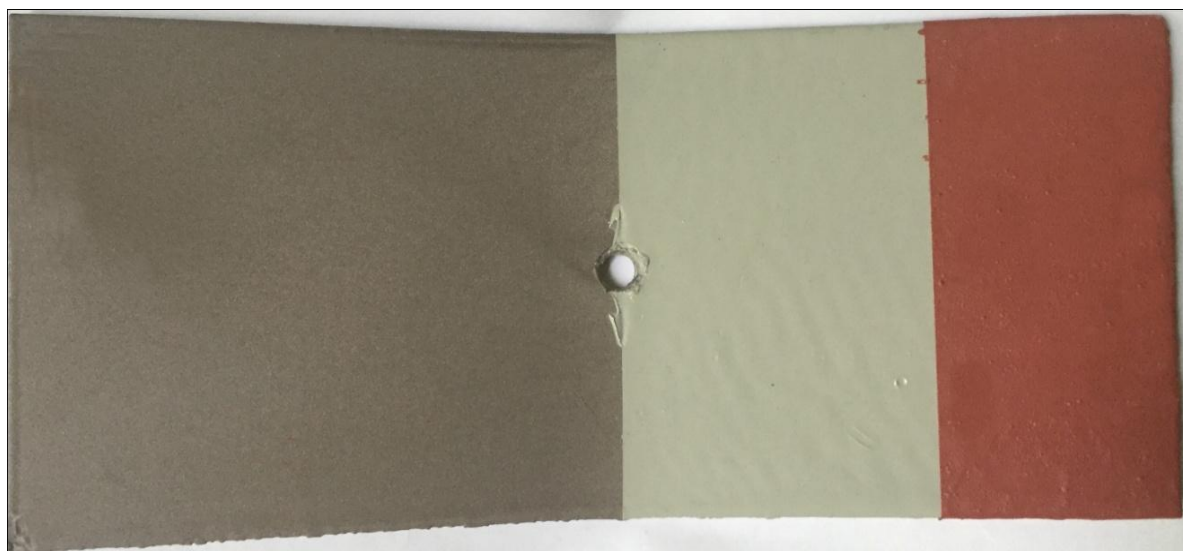
4- پرک های آلومینیوم نقش حفاظتی برای فولاد را ایفا میکنند.

لایه میانی (سیلر)، اپوکسی اصلاح شده (modified epoxy) انتخاب شده است زیرا:

1- با لایه اولیه سازگار است.

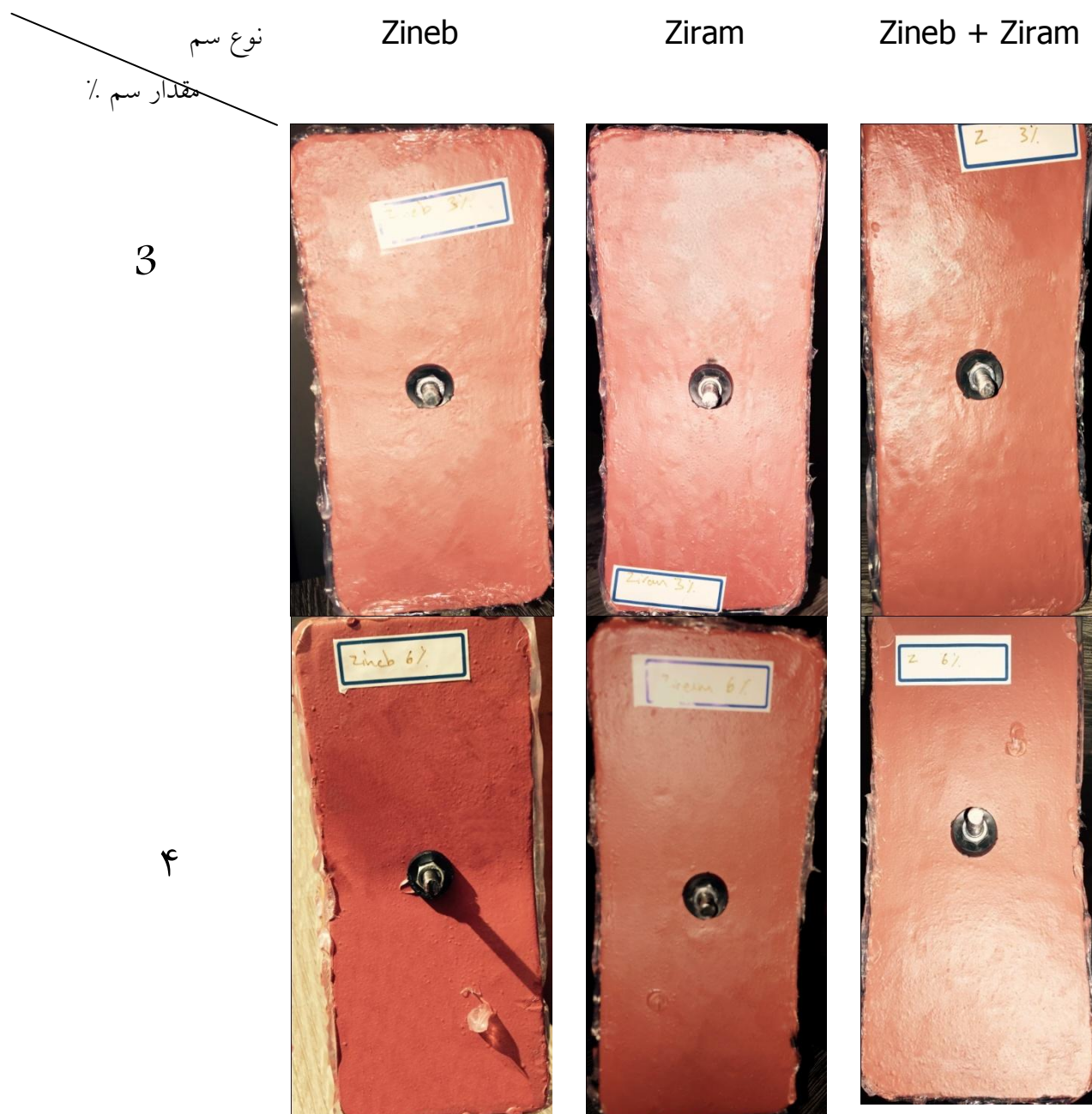
2- باعث افزایش چسبندگی لایه نهایی (رنگ ضدخزه) می شود.

پس از اعمال لایه های اول و میانی، رنگ ضدخزه بعنوان لایه نهایی (روی) اعمال می گردد. در شکل 3-5 سه لایه اولیه، میانی و ضدخزه را نشان می دهد.



شکل 3-5 : سه لایه رنگ از چپ به راست شامل لایه اولیه (رنگ اپوکسی با درصد جامد بالا به همراه پرک های آلومینیوم)، رنگ میانی (اپوکسی اصلاح شده) و نهایتاً رنگ ضدخزه بعنوان لایه رویی.

همانطور که گفته شد، رنگ ضدخزه با مقادیر مختلف زیست کش کمک کننده Zineb، Ziram و ترکیب این دو ساخته شده و بوسیله قلمو اعمال می گردد. شکل 3-6 تصاویر رنگ های ضدخزه ساخته شده که بعنوان لایه نهایی اعمال گردیده اند را نشان می دهد



شکل 3-6: نمونه های فولادی رنگ شده جهت انجام آزمایش.

نمونه‌های رنگ شده جهت انجام آزمایش در داخل دستگاه آزمایش رنگ قرار گرفته و بمدت 59 روز در داخل آب دریا طبیعی بصورت دینامیکی غوطه‌ور می‌شوند.

5-3- آنالیز آب دریا:

آب مورد استفاده در آزمایش، آب دریای خزر می‌باشد که آنالیز آن در جدول 5-3 مشخص شده است.

جدول 5-3 : آنالیز آب دریا مورد استفاده در آزمایش

Class	TDS mg/l	SAR	SSP %	Cations meq/l	Na meq/l	Mg meq/l	Ca meq/l	Anions meq/l	SO ₄ meq/l	Cl meq/l	HCO ₃ meq/l	CO ₃ meq/l	PH	Ec μs	نوع آزمایش
	باقی مانده خشک	نسبت جذب سدیم	درصد سدیم محلول	مجموع کاتیونها	سدیم	منیزیم	کلسیم	مجموع آنیونها	سولفات	کلرید	بی کربنات	کربنات	اسیدته	شوری	
C5s3	۱۱۳۱۲	۲۰/۶۹	۶۴/۹۱	۱۷۸/۴	۱۱۵/۸	۴۹/۶	۱۳	۱۷۸/۴	۳۶/۸۴	۱۳۷/۱۶	۳/۸	۰/۶	۷/۸۲	۱۶۲۸۰	

مقدار شوری آب $1628\mu s$ گزارش شده است که S (زیمنس) واحد اندازه‌گیری هدایت الکتریکی آب، نشان دهنده میزان املاح هادی موجود در آب می‌باشد.

$$1628\mu s = 9.528\text{pt}$$

6-3- مغیرهای مورد بررسی در پژوهش:

در این آزمایش به بررسی تاثیر زیست کش کمک‌کننده بر نرخ رهایش بحرانی (جلوگیری از رشد خزّه) برای رنگ‌های حاوی این زیست کش و مقایسه آن با رنگ‌های بدون آنها که مقدار آن برای رنگ حاوی $15-20\mu g/cm^2 day$ ZnO و برای رنگ حاوی $10-15\mu g/cm^2 day$ CuO می‌باشد، می‌پردازیم. از سوی دیگر با بررسی تصاویر SEM از مقطع نمونه به بررسی ساختار لایه لایه رزین انتخابی و قرارگیری رنگدانه‌ها و میزان انحلال آنها در ماتریس رنگ خواهیم پرداخت.

3-7-7- ارزیابی خواص پوشش ها

3-7-7-1- خواص ظاهری :

خواص ظاهری رنگ مانند موج دار شدن، ترک برداشتن پس از خشک شدن، پوسته پوسته شدن بصورت چشمی مورد بررسی قرار می گیرد.

3-7-7-2- بررسی مورفولوژی پوشش ها :

به منظور بررسی سطح مقطع و مورفولوژی پوشش ها از میکروسکوپ الکترونی استفاده می شود. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی به بررسی رزین انتخاب شده که دارای شبکه لایه لایه است می پردازیم، همچنین جاهای خالی رنگدانه ها در داخل ماتریس رنگ بوسیله تصاویر الکترونی قابل مشاهده است که نتیجه آزمایش را با استفاده از آن می توان تحلیل کرد.

3-7-7-3- تعیین ضخامت و چسبندگی رنگ:

برای بررسی ضخامت رنگ از دستگاه الکومتر استفاده می شود و همچنین برای ارزیابی میزان چسبندگی رنگ به سطح از روش pull-off استفاده می شود.

3-7-7-4- بررسی مقاومت بخوردگی رنگ های مورد استفاده در سیستم رنگ:

برای بررسی مقاومت بخوردگی لایه های مختلف سیستم رنگ، بخصوص لایه های اول و دوم که بعنوان لایه های ضد خوردگی در سیستم رنگ های ضدخزه مورد استفاده قرار می گیرند، از آزمایش پاشش نمک استفاده می شود. نمونه های رنگ شده بمدت 10 روز در محیط خورنده قرار می گیرند و براساس میزان محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی نمونه ها، میزان چسبندگی و کارامدی سیستم رنگ سنجیده می شود. در این آزمایش مقاومت بخوردگی رنگ های لایه اول (اپوکسی با پرک آلومینیوم) و لایه دوم (اپوکسی اصلاح شده) و همچنین لایه نهایی مورد بررسی و تحلیل قرار می گیرد.


فصل چهارم

تجزیه و تحلیل داده‌ها

1-4- نتایج آزمون چسبندگی رنگ ضدخزه:

همانطور که پیش تر به آن اشاره شد برای اندازه گیری میزان چسبندگی رنگ از روش pull-off استفاده می شود. نتایج این آزمون که بر اساس نیروی لازم برای کندن پین (دالی) چسبیده به پوشش از زیر لایه بر حسب مگاپاسکال گزارش می شود. جدول 1-4 مقدار نیروی لازم برای انجام آزمایش و نمونه رنگ مورد آزمایش قرار گرفته را نشان می دهد. در این آزمایش از چسب Araldite برای چسبیدن دالی استفاده شده است. در آزمون چسبندگی جدایش ممکن است در اثر جدایش در داخل لایه رنگ که به عنوان استحکام چسبندگی cohesion مطرح است، صورت گیرد و یا در اثر جدایش بین لایه ای استحکام چسبندگی adhesion انجام پذیرد و در اثر عدم استحکام چسبندگی کافی بین دالی و رنگ این موضوع با عنوان میزان fail دالی مطرح می شود.

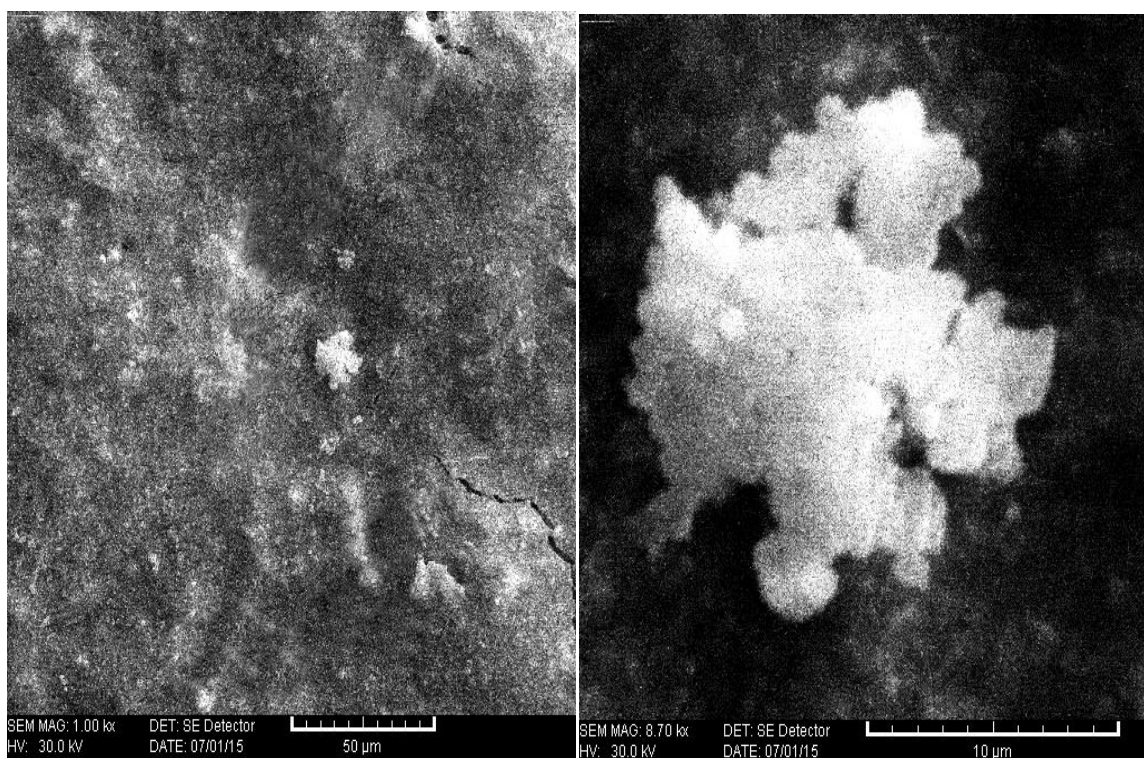
جدول 1-4: مقدار نیروی لازم برای جدایش پین در آزمون pulloff.

نمونه	نیرو Mpa	Fail % دالی	%adhesion	%Cohesion	تصویر نمونه پس از انجام آزمایش
رنگ ضدخزه	2.92	0	5%	95%	

بر اساس نتایج بدست آمده میزان چسبندگی رنگ به فلز برابر با 95% بوده است که نتیجه مطلوبی در نظر گرفته می شود و رنگ ساخته شده از نظر میزان چسبندگی که مهمترین عامل برای رنگ ها می باشد، مورد تایید می باشد.

2-4- بررسی مورفولوژی رنگ ضدخزه ساخته شده:

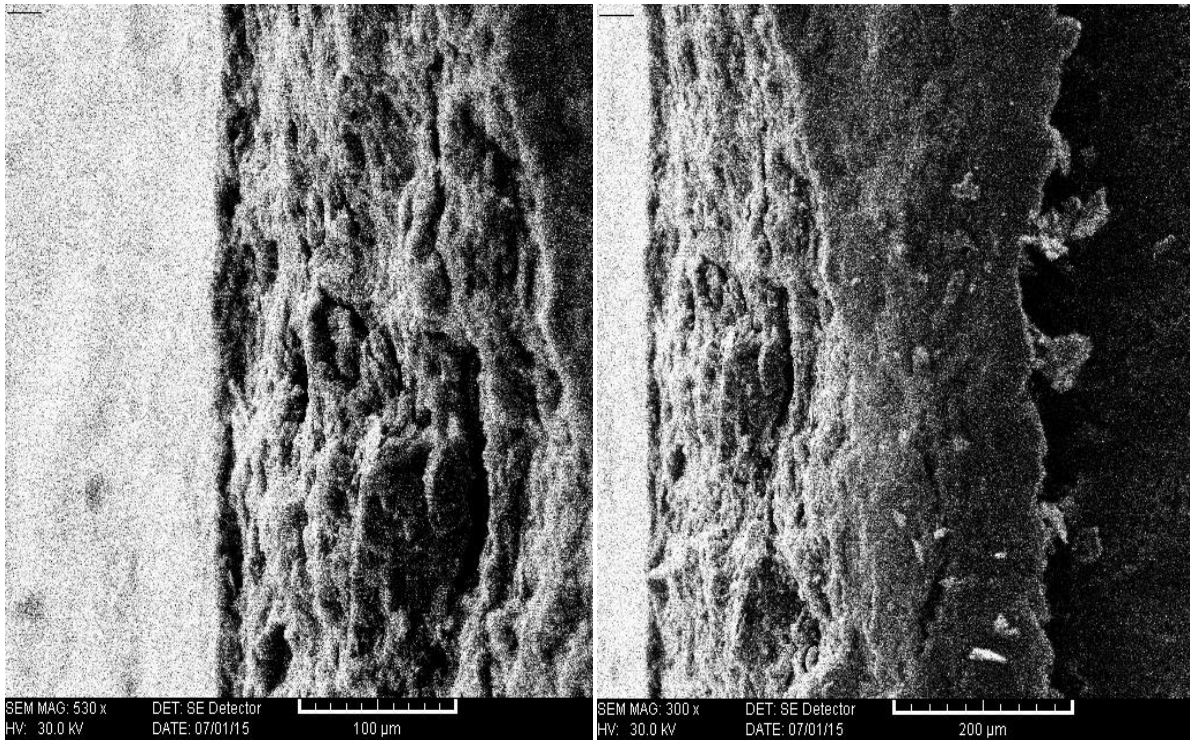
برای بررسی مورفولوژی رنگ ساخته شده و مکانیسم آن از روش عکس برداری از سطح و مقطع نمونه رنگ شده که بمدت 59 روز در آب غوطه‌ور بوده است استفاده می‌شود. از آنجا که نوع رزین در ساخت رنگ یکسان بوده است و عامل تعیین کننده مکانیسم رنگ‌های ضدخزه، نوع رزین آنها می‌باشد، برای عکسبرداری از یک نمونه استفاده شده است. عکس‌های SEM گرفته شده از سطح نمونه و مقطع آن در شکل 1-4 و 2-4 نشان داده شده است.



(ب)

(الف)

شکل 1-4 : تصاویر SEM از سطح پوششالف) تشکیل خزه بر روی سطح ب) مورفولوژی سطح رنگ ضدخزه پس از 59 روز غوطه‌وری.



(ب)

(الف)

شکل 2-4 : تصاویر SEM از مقطع نمونه (الف) سطح مقطع از قسمت کلی سیستم رنگ (ب) سطح مقطع رنگ ضدخزه.

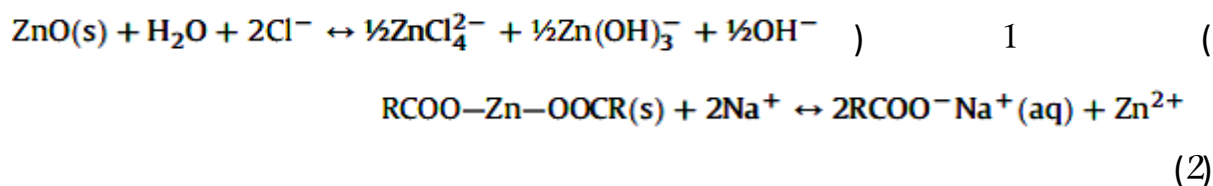
همانطور که در شکل 1-4 مشاهده می شود تشکیل خزه بصورت جزیره ای و کلونی می باشد و بصورت یکپارچه و پیوسته بر روی سطح تشکیل نشده است که از دلایل آن میتوان به عدم یکنواختی و توزیع زیست کش و زیست کش کمک کننده در هنگام ساخت رنگ اشاره کرد. همانطور که در شکل مشاهده می شود برخی نواحی زمینه، تیرگی کمتری نسبت به سایر نواحی دارد که بدلیل کاهش غلظت عناصر جامد (زیست کش و ...) در آن ناحیه می باشد که احتمالاً بانفوذ بسمت خارج این عناصر از داخل ماتریس رنگ بسمت فاز مایع اتفاق افتاده است. با توجه به رشد خزه در نواحی که دارای تیرگی کمتری هستند این احتمال قوت می گیرد که این نواحی دارای غلظت کمتری از زیست کش هستند و بهمین دلیل رشد خزه را در این مناطق شاهد هستیم. وجود ترک در بعضی از قسمتها احتمالاً نشان دهنده خروج زیست کش از داخل رنگ بسمت خارج بوده است که بر اثر ایجاد تنش در لایه رویی منجر به ایجاد ترک شده است.

همانطور که در شکل مشاهده می شود، رنگ اعمال شده بر روی زیر لایه کاملاً یکنواخت نیست و این امر بدلیل اعمال رنگ بوسیله برس بوده است که لایه ای یکنواخت بر روی سطح تشکیل نشده است.

براساس آنچه در شکل 2-4 که از مقطع رنگ گرفته شده است لایه‌های مختلف سیستم رنگ و همچنین اثر آماده‌سازی سطح برزیرلایه نشان داده شده است. نفوذ لایه اولیه (پرایمر) بداخل زیرلایه را شاهد هستیم که بر اثر انجام عملیات شن‌پاشی و ایجاد زبری بر روی سطح، رنگ بداخل زیرلایه نفوذ کرده و با ایجاد قفل‌های مکانیکی بر چسبندگی آن افزوده شده است. همچنین در رنگ آستری از اپوکسی با پرک آلومینیوم استفاده شده است که در شکل مشخص است. لایه دوم که بعنوان لایه میانی بر روی لایه اول اعمال شده است، اپوکسی بدون پرک آلومینیوم می‌باشد که در شکل مشخص است، لایه نهایی که بعنوان لایه رویی و رنگ ضدخزه در این سیستم رنگ قرار دارد رزین کوپولیمراکریلیک می‌باشد که به ضخامت فیلم خشک 17µm بر روی سطح اعمال شده است و در تصویر SEM بعنوان رنگی با شبکه لایه لایه مشخص شده است که این رنگ پس از غوطه‌وری در آب حاوی حفرات بسیاری که بر اثر انحلال رنگدانه‌هایش و نفوذ بسمت خارج (آب دریا) آنها ایجاد شده است.

آنچه در انواع رنگ‌های ضدخزه توضیح داده شده است و انتخاب رزین که از نوع پلیمرهای حل شونده در داخل آب بوده است، رنگ ساخته شده (که ترکیبی از رزین و رزین آبدوست) (جاذب آب) می‌باشد) از نوع حل شونده در داخل آب بوده است. فضاهای سیاه رنگ در داخل ماتریس نشان دهنده زیست کش حل شده در داخل آب می‌باشند که اکسید روی در داخل رزین با کلر واکنش داده و تبدیل به کمپلکس‌های روی کلرو شده و از ماتریس خارج شده‌اند. از سوی دیگر کمک کننده‌های زیست کش مورد استفاده در رنگ که ترکیبات آلی روی می‌باشند، حلقه آلی آنها با سدیم واکنش داده و یون روی در داخل آب آزاد میشود [34 و 35].

واکنش‌هایی که در لایه حل شونده اتفاق می‌افتد به اینصورت است که روی (ZN) تحت تاثیر یون‌های Cl^- ، Na^+ ، HCO_3^- و Mg^{2+} قرار می‌گیرد و واکنش‌های 1 و 2 در لایه حل شونده اتفاق می‌افتد: [36 و 37]



با بررسی مرز خارجی رنگ مشاهده می‌شود، سطح رنگ دارای مناطق سیاه رنگی (بصورت خفیه) است که بیانگر قابل حل بودن رزین می‌باشد که در تماس با آب شور و سایش ایجاد شده‌اند.

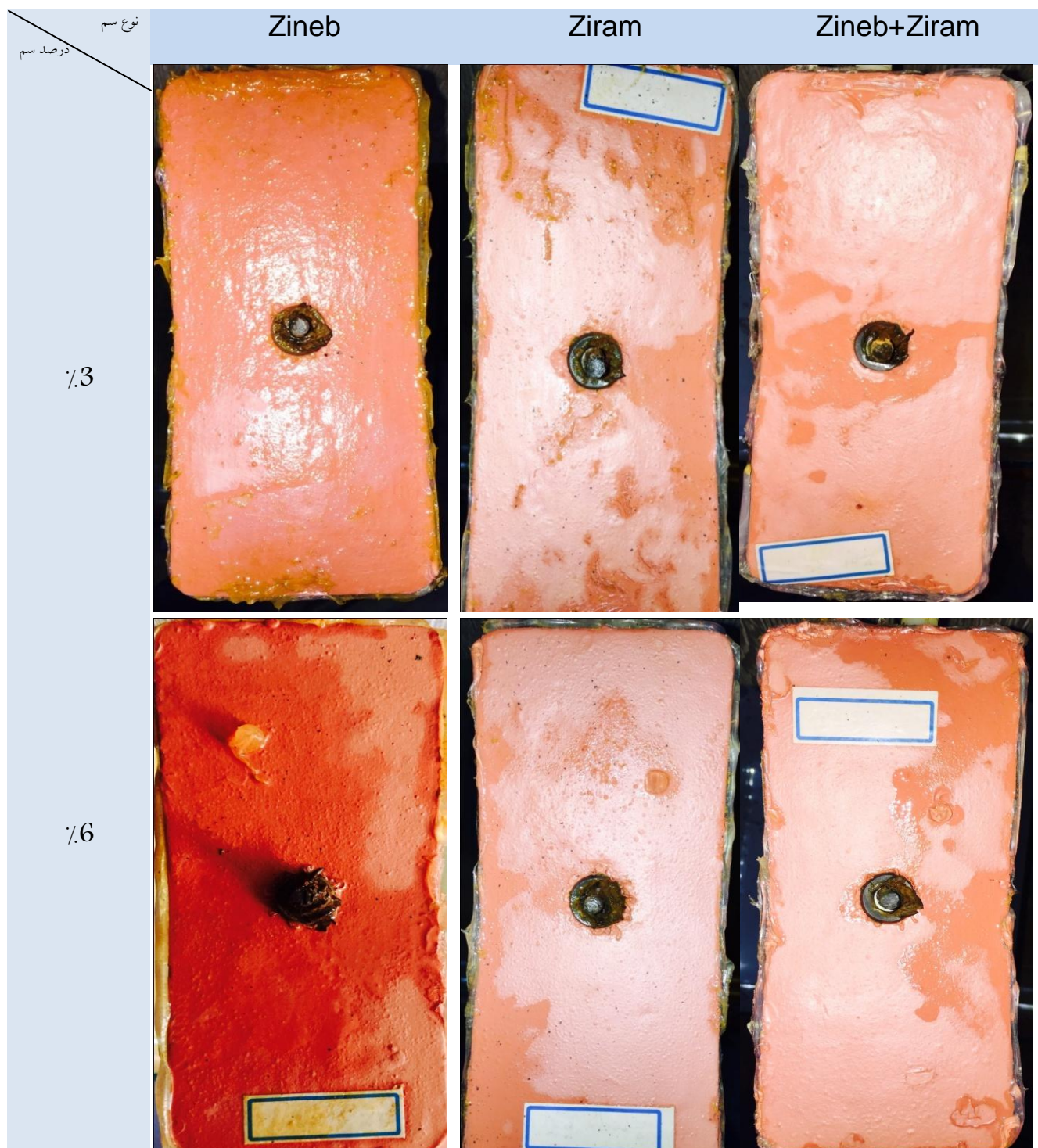
مکانیسم رنگ را اینگونه می‌توان توضیح داد که با نفوذ یونهای آب شور در داخل ماتریس رنگ، زیست کش موجود در رنگ با آنها واکنش داده (واکنش‌های 1 و 2) و از ماتریس رنگ خارج می‌شوند. نفوذ یونها موجود آب شور در ماتریس رنگ و در قسمت‌های نزدیک به فاز مایع باعث تشکیل لایه‌ای می‌شود که به آن لایه شسته شونده^{۲۰} می‌گویند. با تشکیل این لایه و ایجاد واکنش‌های ذکر شده زیست کش آزاد شده و قسمتی از رزین نیز انحلال می‌یابد که با نواحی تیره بر روی سطح نشان دهنده داده شده است. براساس آنچه در ابتدای بحث گفته شد رزین مورد استفاده در این رنگ نیز خاصیت حل شدن در آب را دارد و با نرخی کمتر از زیست کش در داخل آب حل می‌شود. بنابراین سرعت حل شدن زیست کش سریعتر از تعادل فازی بین جامد- مایع (رزین-آب دریا) می‌باشد که نتیجه مطلوبی می‌باشد.

3-4- بررسی اثر نوع زیست کش کمک کننده بر رشد خز:

بنا بر آنچه در ساخت رنگ به آن اشاره شده است، از دونوع سم Zineb و Ziram و ترکیب آنها بعنوان کمک کننده زیست کش استفاده شده است، این دونوع سم که ترکیبات آلی هستند به همراه سایر مواد نقش زیست کش را ایفا می‌کنند و از رشد رسوبات دریایی بر روی سازه جلوگیری می‌کنند.

نمونه‌های رنگ شده بمدت 59 روز در داخل آب دریا غوطه‌ور شده و در بعضی موارد رشد خز بصورت کلونی و ناپیوسته مشاهده می‌شود (شکل 3-4). در این آزمایش از فولاد ساده کربنی بدون پوشش در داخل آب نیز استفاده شده است تا نحوه رشد خز بر روی آن نیز بررسی شود که تصویر آن پس از غوطه‌وری در آب دریا در شکل 4-4 مشخص شده است.

^{۲۰}-leached layer



شکل 3-4: تصاویر نمونه‌های رنگ ضدخزه پس از 59 روز غوطه‌وری در داخل آب.



شکل 4-4: تصویر فولاد ساده کربنی بعد از 59 روز غوطه‌وری در داخل آب.

همانطور که در شکل 3-4 مشاهده می‌شود، در غلظت‌های 3٪ از زیست کش کمک کننده در برخی نقاط شاهد رشد خز هستیم، از سوی دیگر رشد خز بر روی قسمتهایی که توسط چسب پوشیده شده است (سیل کردن اطراف رنگ) نشان دهنده آنست که شرایطی که جهت تسریع در عمل رشد خز صورت گرفته است موفقیت آمیز بوده است.

براساس مشاهدات روزانه در طول مدت آزمایش، مشاهده گردید که رشد خز بر روی نمونه 3٪ Zineb پس از 20 روز غوطه‌وری در بعضی قسمتهای سطح بصورت ناپیوسته و بسیار کوچک در حال شکل‌گیری می‌باشد. این امر در مورد رنگ 3٪ Ziram پس از 24 روز و در نمونه ترکیبی زیست کش کمک‌کننده پس از 30 روز غوطه‌وری به مین شکل روی داده است.

میزان رشد خز بر روی رنگ‌های با غلظت 3٪ از Zineb و Ziram بیشتر از رنگی است که ترکیب این دو کمک کننده زیست کش با غلظت 3٪ استفاده شده است که میتوان نتیجه گرفت در ترکیب این دو سم می‌تواند تاثیر مثبت‌تری در عدم رشد خز داشته باشد. از طرف دیگر در رنگی که از زیست کش کمک کننده Ziram با غلظت 3٪ استفاده شده است، سطح دارای جزایر آلوده (خز) کمتری نسبت به رنگ دارا Zineb با همین غلظت می‌باشد.

در رنگ‌هایی که دارای غلظت 6٪ زیست کش کمک کننده هستند، میزان رشد خزه بسیار کم بوده است و در برخی نقاط بصورت بسیار ناپیوسته این رشد صورت گرفته است. در این غلظت رنگی که دارای زیست کش کمک کننده ترکیب بوده است، دارای سطحی تمیزتر نسبت به سایر رنگ‌ها می‌باشد و سطح رنگی که دارای 6٪ Ziram می‌باشد خزه کمتری نسبت به رنگ دارای Zineb با همین غلظت است. با توجه به نتایج فوق می‌توان این استنباط را داشت که میزان زیست‌کشی (سمیت):

$$\text{Zineb} + \text{Ziram} > \text{Ziram} > \text{Zineb}$$

آنچه در نمونه فولادی بدون رنگ مشاهده می‌شود، بدلیل فراوانی محصولات خوردگی بر روی سطح نمونه، در زمینه آن رشد خزه بصورت یکنواخت در حال شکل گرفتن می‌باشد. از آنجا که سیتیک رشد خزه بسیار کمتر از خوردگی فولاد است از این‌رو در مدت زمان بسیار کمی محصولات خوردگی بر روی سطح تشکیل شده و این محصولات خوردگی باعث ایجاد مکان‌های مستعدی برای رشد میکروارگانیسم‌ها و نهایتاً تشکیل ماکروارگانیسم‌ها و ایجاد پیل خوردگی می‌شوند.

4-4- بررسی نرخ رهائش رنگ ساخته شده:

برای اندازه‌گیری نرخ رهائش زیست کش از آزمایش جذب اتمی^{۲۱} (AAS) استفاده می‌شود، در این آزمایش مقدار روی (Zn) آزاد شده در زمانهای مختلف براساس mg/L اندازه‌گیری می‌شود و نهایتاً مقدار آنها براساس فرمول 1-2 به $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ محاسبه و تبدیل می‌شود. نرخ رهائش در جدول 2-4 نشان داده شده است.

جدول 2-4: میزان نرخ رهائش رنگ‌های ضدخزه طی مدت 46 روز.

زمان نرخ رهائش	8 روز	16 روز	22 روز	31 روز	46 روز
Zineb	7/9	4/4	3	2/8	1/6
Ziram	8/1	6/3	4/3	3/4	1/9
Zineb+Ziram	11/1	5/8	4	2/2	1/9

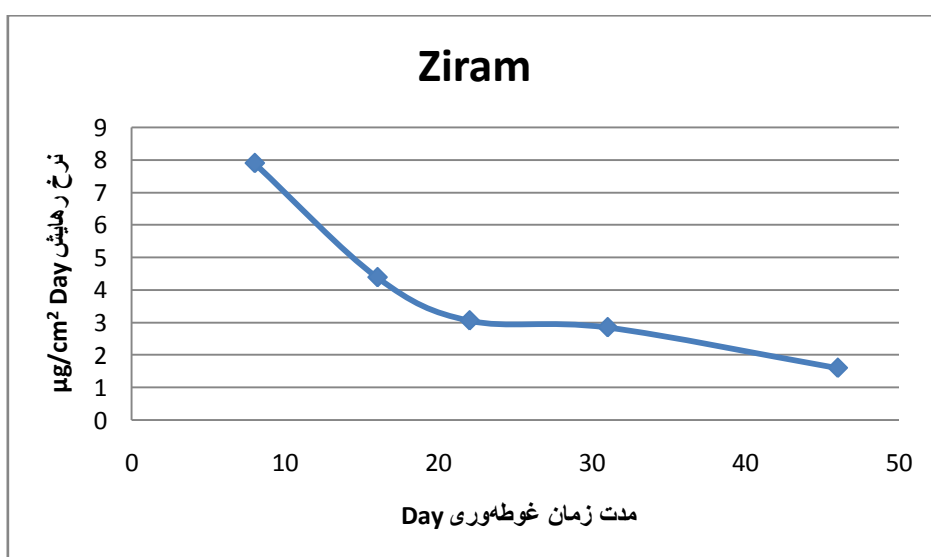
^{۲۱} - Atomic absorption spectroscopy

براساس آنچه در جدول 2-4 مشاهده می‌شود نرخ رهایش در ابتدا بالا بوده است که دلیل آن غلظت بالای زیست کش در لایه‌های بالایی رنگ (نزدیک به فاز مایع) است که بدلیل گرادیان غلظت و نفوذ به سمت خارج عناصر، نرخ رهایش در زمان‌های اولیه بیشتر از زمانهای دیگر است [38و3].

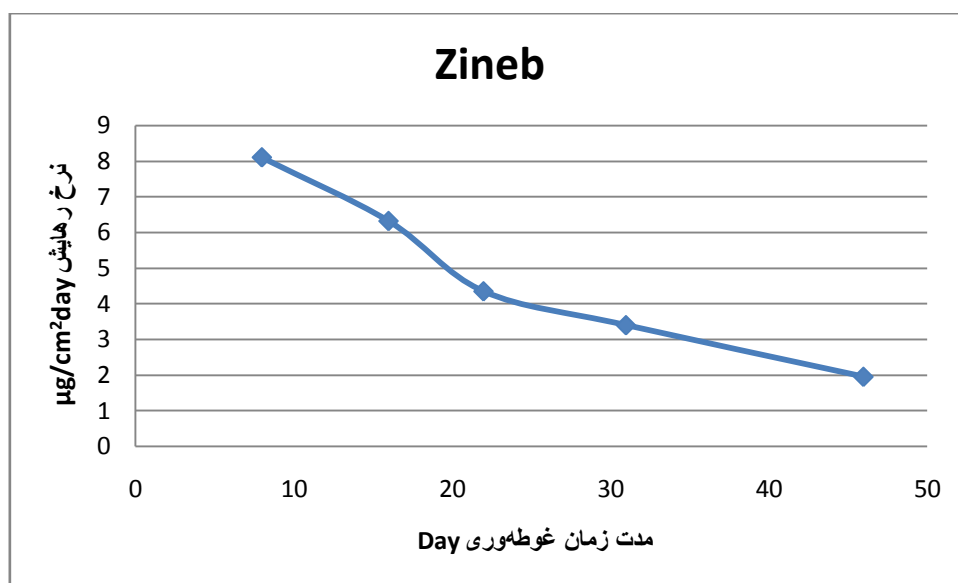
همانطور که گفته شده است، رزین مورد استفاده برای رنگ، رزین کوپولیمیر آکریلیک انتخاب شده است. این رزین از نوع محلول در آب و با قابلیت سایش تدریجی می‌باشد. حل شدن این رزین بصورت لایه لایه اتفاق می‌افتد. همانطور که مشاهده میشود مقدار نرخ رهایش بمرور زمان کاهش می‌یابد، با آزاد شدن زیست کش در لایه اول، ماتریس آن نیز در آب حل می‌شود و لایه‌های زیرین فعال می‌شوند اما این احتمال وجود دارد با انسداد حفراتی که محل خروج زیست کش بوده است مقدار آزادسازی آنها کند شده و محل خروج زیست کش قفل (مسدود) شود که طبیعتاً کاهش نرخ رهایش را بدنبال خواهد داشت. از سوی دیگر چون رزین انتخاب شده از نوع محلول در آب می‌باشد، با حل شدن لایه به لایه آن مسیرهای جدیدی برای خروج زیست کش فراهم می‌شود.

5-4- بررسی اثر مدت زمان غوطه‌وری نمونه‌ها بر نرخ رهایش:

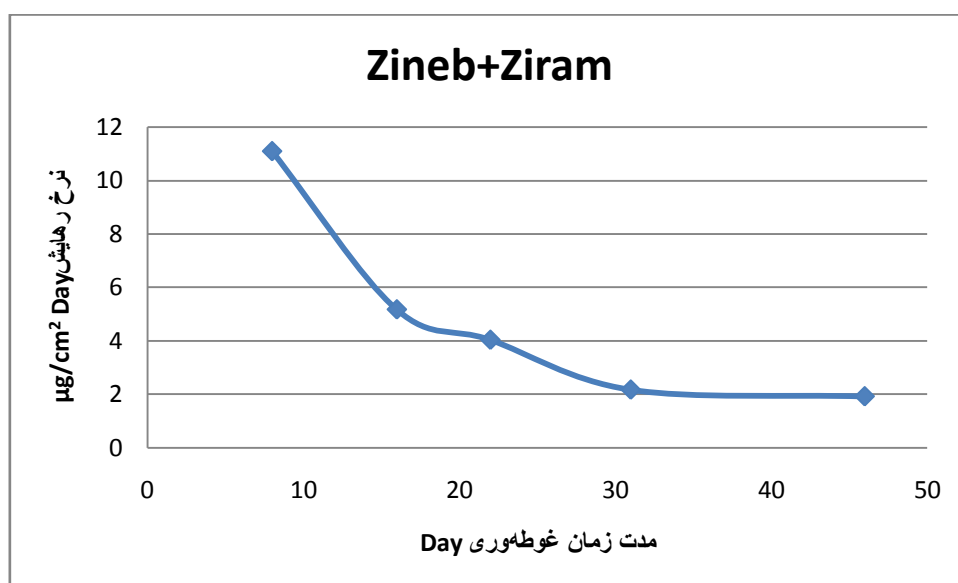
تغییرات میزان نرخ رهایش رنگ‌های حاوی زیست کش کمک کننده Ziram, Zineb و Zineb+Ziram نسبت به زمان غوطه‌وری در شکل‌های 4-5، 4-6 و 4-7 نشان داده شده است. براساس نمودارهای رسم شده مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری مقدار نرخ رهایش هر سه نوع رنگ کاهش یافته است.



شکل 5-4: منحنی تغییرات نرخ رهایش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Ziram نسبت به زمان غوطه‌وری.



شکل 4-6: منحنی تغییرات نرخ رهائش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Zineb نسبت به زمان غوطه‌وری.



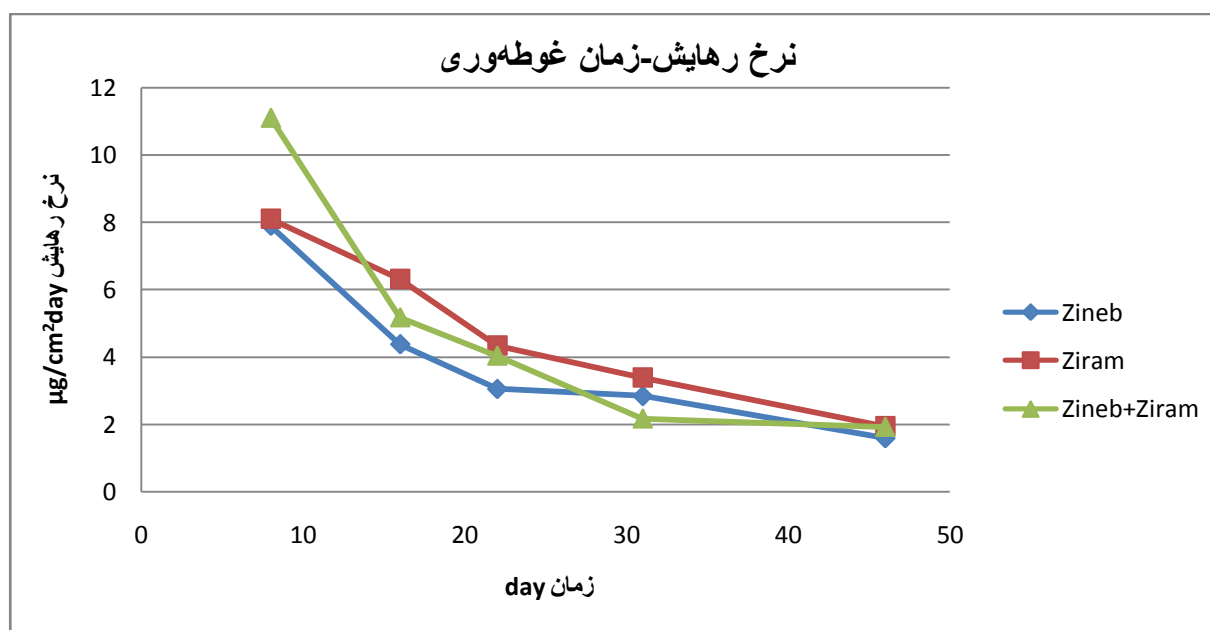
شکل 4-7: منحنی تغییرات نرخ رهائش رنگ ضدخزه حاوی سم کمک کننده Zineb+Ziram نسبت به زمان غوطه‌وری.

بر اساس تحقیقات انجام شده میزان نرخ رهایش رنگ‌های خود صیقل با قابلیت سایش تدریجی در ابتدا بدلیل غلظت بالای عناصر در مناطق نزدیک به فاز مایع (آب دریا) مقدار بالایی بوده است و بمرور زمان کاهش می‌یابد [39].

همانطور که در شکل 20-2 مشاهده شد با افزایش سرعت چرخش نسبت به زمان غوطه‌وری نمونه‌های رنگ شده در داخل آب دریا، میزان نرخ رهایش زیست کش‌ها بدلیل کاهش غلظت آنها در لایه‌های نزدیک به آب دریا، کاهش می‌یابد که این امر در رابطه با نمونه‌های تحت آزمایش مشاهده شده است و با توجه به سرعت چرخش نمونه‌ها و مقایسه نمودار رسم شده زمان غوطه‌وری نسبت به نرخ رهایش در سرعت 60rpm نمودار رسم شده مشابه با نمودار رسم شده در سرعت چرخش مورد استفاده در شکل 20-2 می‌باشد

4-6- مقایسه نرخ رهایش در کمک کننده‌های زیست کش مورد استفاده در رنگ ضدخزه:

همانطور که در شکل 4-8 مشاهده میشود، میزان نرخ رهایش رنگهای ضدخزه در سه نوع زیست کش کمک کننده یکدیگر مقایسه شده‌اند.



شکل 4-8: مقایسه منحنی تغییرات نرخ رهایش سه نوع رنگ ضدخزه حاوی Zineb، Ziram و Zineb+Ziram نسبت به زمان غوطه‌وری.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، نرخ رهایش در دو رنگ دارای Zineb و Ziram مشابه یکدیگر می‌باشد و در حالتی که ترکیبی از دو نوع سم استفاده شده است مقدار نرخ رهایش متفاوت می‌باشد.

در رنگ حاوی دو نوع سم، مقدار نرخ رهایش در ابتدا بسیار بیشتر از دو نوع رنگ دیگر می‌باشد و نهایتاً پس از 46 روز مقدار نرخ رهایش هر سه نوع رنگ با یکدیگر برابر می‌شود.

این احتمال وجود دارد که در رنگی که از ترکیب دو نوع سم استفاده شده است، سرعت آزادسازی زیست کش که از نفوذ آنیون‌های آب به داخل ماتریس رنگ صورت گرفته است در نتیجه واکنش‌پذیری سریعتر آنها باشد. یعنی ماتریس رنگ دارای مناطق مستعدتری برای نفوذ بسمت خارج زیست کش می‌باشد.

4-7- بررسی افزایش ضخامت لایه ترشونده و نرخ رهایش:

براساس پژوهش‌های صورت گرفته در رابطه با لایه شستشو شونده در رنگ‌های ضدخزه، این مورد تایید می‌شود که با افزایش ضخامت این لایه میزان نرخ رهایش نیز کاهش می‌یابد. با افزایش زمان غوطه‌وری ضخامت "لایه ترشونده" افزایش می‌یابد (شکل 3-10).

براساس مطالب فوق، نتایج آزمایش در رابطه با نرخ رهایش نسبت به زمان غوطه‌وری را می‌توان اینگونه تحلیل کرد که در ابتدا نرخ آزادسازی روی (Zn) در داخل آب دریا افزایش یافته است که دلیل آن را میتوان به نفوذ یون‌های آب در داخل ماتریس و حل شدن رنگدانه‌ها توجیه کرد، پس از حل شدن عناصری که نزدیک به سطح هستند، غلظت این عناصر در لایه‌های نزدیک به سطح کاهش یافته و مجدداً نفوذ باید صورت بگیرد تا عناصری که در قسمتهای عمیق‌تری هستند حل شده و وارد آب شوند. زمانیکه سرعت نفوذ یونهای موجود در آب دریا بیشتر از نفوذ زیست کش بسمت خارج و انحلال ماتریس رنگ باشد، ضخامت لایه ترشونده افزایش می‌یابد که کاهش نرخ رهایش را به همراه خواهد داشت.

4-8- بررسی اثر متقابل نرخ رهایش و رشد خزه و جلبک:

الف: تاثیر رنگ ضدخزه بر رشد خزه:

آنچه در مورد میزان نرخ رهایش حائض اهمیت است، مقدار بحرانی آن در ارتباط با رشد رسوبات دریایی بر روی سازه‌ها و رنگ‌های ضدخزه می‌باشد. از طرفی توقف رشد هرگونه از آلودگی‌های دریایی در یک

محدوده‌ای از میزان زیست کش مختلف صورت می‌گیرد. تنوع زیست کش و همینطور زیست کش‌کم‌کننده و قدرت بازدارندگی آنها در رشد رسوبات دریایی باعث تنوع در ساخت رنگ‌های ضدخزه و کاربرد آنها در محیط‌های مختلف شده است. آنچه در این پژوهش و رنگ ضدخزه ساخته شده مورد استفاده قرار گرفته است، از زیست کش کم‌کننده Zineb و Ziram و همچنین ترکیب این دو استفاده شده است. با توجه به منحنی‌های بدست آمده از نرخ رهائش نسبت به زمان غوطه‌وری و همچنین گزارش‌های روزانه آزمایش و بررسی سطح نمونه‌ها پس از زمان غوطه‌وری، مشاهده می‌شود نرخ رهائش در رنگی که از ترکیب دو سم Zineb و Ziram استفاده شده است بیشتر از دو نوع رنگ دیگر بوده است و کمترین میزان نرخ رهائش مربوط به رنگ حاوی Zineb بوده است. از مشاهدات ماکروسکوپی سطح نمونه نیز این فرضیه تقویت می‌شود که هرچه میزان نرخ رهائش بیشتر بوده است، رشد خزه بصورت بسیار ناپیوسته و تنها بصورت جزیره دیده شده است این در حالیست که در مورد Zineb که میزان نرخ رهائش آن کمتر از سایر رنگ‌ها گزارش شده است، رشد خزه بصورت جزیره‌ای و در مناطقی بصورت پیوسته قابل مشاهده می‌باشد. شکل 4-9 نشانگر قسمتی از رنگ حاوی 3٪ Zineb می‌باشد که خزه بصورت پیوسته بر روی آن تشکیل شده است.



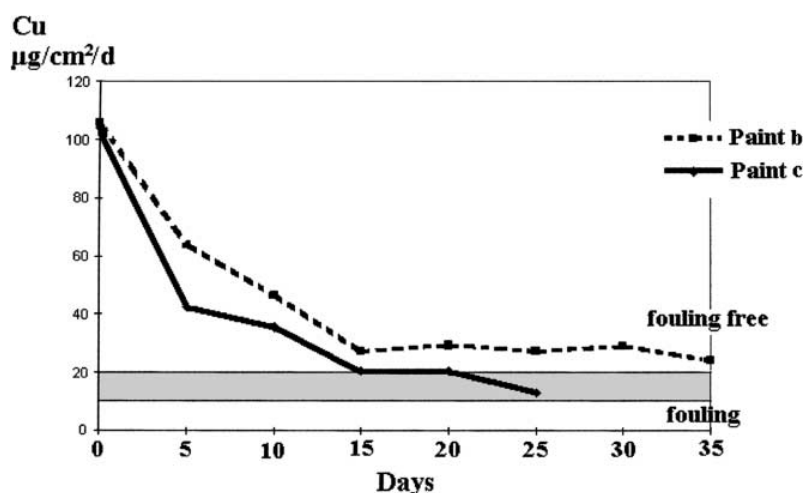
شکل 4-9: تشکیل خزه بصورت پیوسته بر روی نمونه رنگ ضدخزه 3٪ Zineb



شکل 10-4 : تشکیل خزّه بصورت جزیره‌ای بر روی رنگ‌های ضدخزّه پس از 59 روز غوطه‌وری در آب دریا

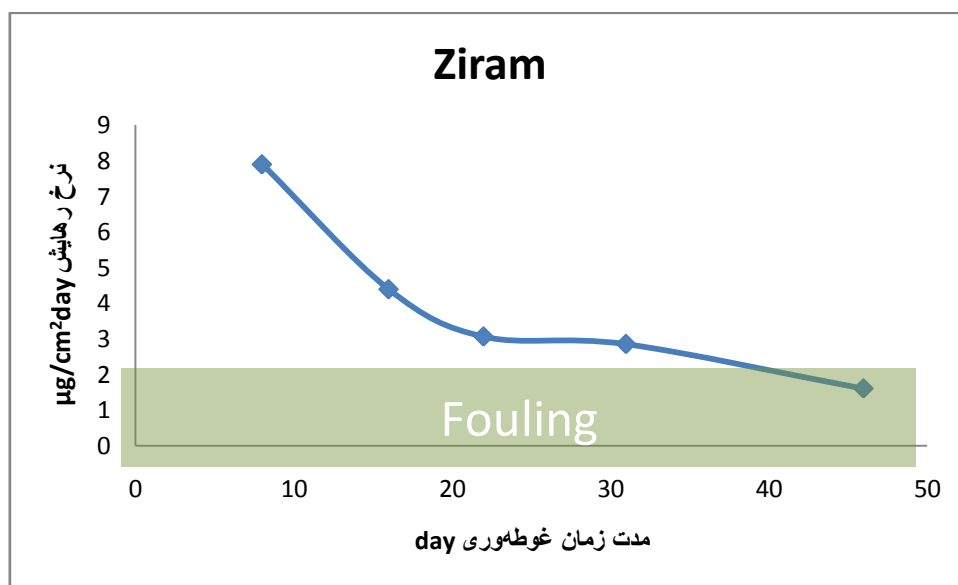
همانطور که در شکل 10-4 مشاهده می‌شود، رشد خزّه بصورت جزیره‌ای در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

طی پژوهش‌های انجام شده میزان رشد خزّه در رنگ‌هایی که از کمک‌کننده‌های زیست کش استفاده نشده است در مورد رنگ‌های حاوی ZnO مقدار بحرانی نرخ رهايش عنصر روی جهت توقف تشکیل خزّه تقریباً $[20\text{--}40\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ day}]$ و در رنگ‌هایی که از CuO بعنوان بازدارنده رشد خزّه استفاده شده است مقدار بحرانی نرخ رهايش $10\text{--}15\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{ day}$ می‌باشد. شکل 11-4 این محدوده را برای رنگ‌های ضدخزّه حاوی اکسید مس را نشان می‌دهد [39].

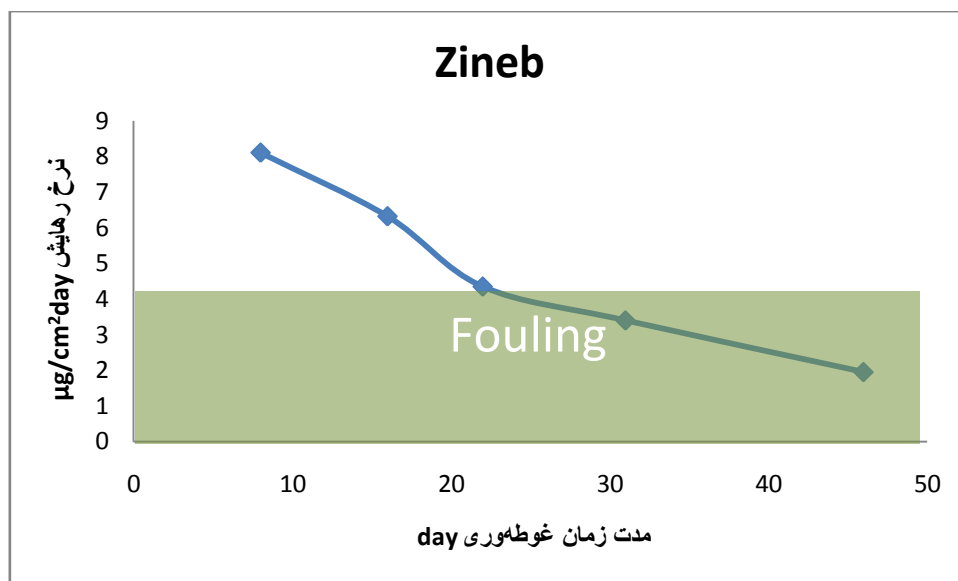


شکل 11-4: منحنی تغییرات نرخ رهايش رنگ ضدخزّه حاوی عنصر مس در طول 35 روز [39].

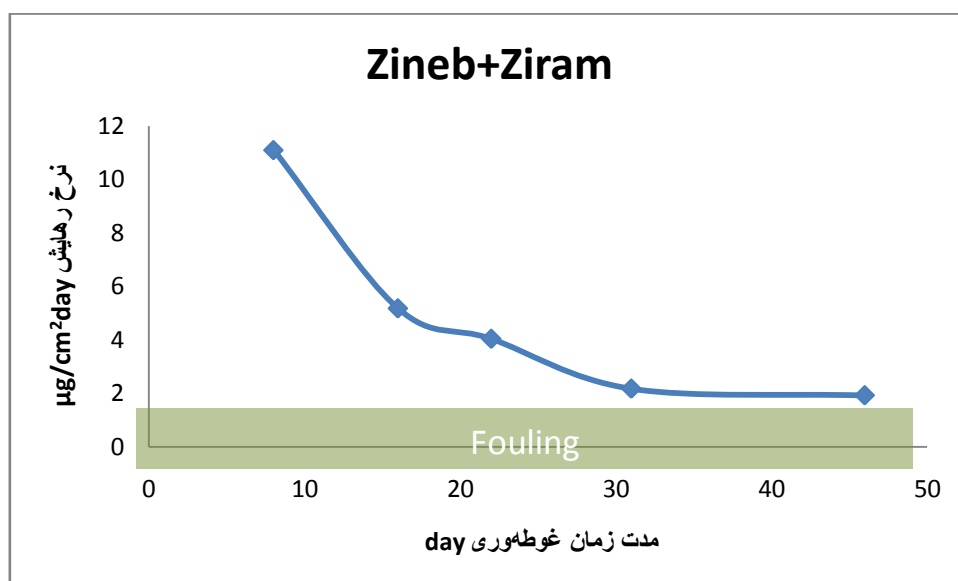
رنگ ساخته شده در این آزمایش حاوی اکسید روی (ZnO) به همراه عناصر کمک کننده می باشد، براساس مشاهدات روزانه همانطور که قبلا هم توضیح داده شده است، دیده می شود که رشد خزہ بر روی نمونہ 3٪ Zineb پس از 20 روز غوطه وری در بعضی قسمتهای سطح بصورت ناپیوسته و بسیار کوچک در حال شکل گیری بوده است. این امر در مورد رنگ 3٪ Ziram پس از 24 روز و در نمونہ ترکیبی زیست کش کمک کننده پس از 30 روز غوطه وری به همین شکل روی داده است. باتوجه به نمودارهای میزان نرخ رهائش نسبت به زمان (شکل های 4-12 و 4-13) مقدار بحرانی نرخ رهائش در ارتباط با رشد خزہ بدست می آید. مقادیر بحرانی نرخ رهائش رنگ های ضدخزہ ساخته شده در جدول 4-3 ارائه شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده مشاهده می شود که قدرت ضدخزگی رنگ حاوی ترکیب دوسم کمک کننده Zineb و Ziram در مقادیر کم نرخ رهائش بیشتر از سایر رنگهای ساخته شده می باشد.



شکل 4-12 : محدوده رشد خزہ براساس منحنی تغییرات نرخ رهائش رنگ ضدخزہ حاوی سم کمک کننده Ziram نسبت به زمان غوطه وری



شکل 4-13: محدوده رشد خزّه براساس منحنی تغییرات نرخ رهائش رنگ ضدخزّه حاوی سم کمک کننده Zineb نسبت به زمان غوطه‌وری.



شکل 4-14: محدوده رشد خزّه براساس منحنی تغییرات نرخ رهائش رنگ ضدخزّه حاوی زیست کش کمک کننده Zineb+Ziram نسبت به زمان غوطه‌وری

جدول 3-4: نرخ رهائش بحرانی جهت تشکیل خزّه.

مقدار بحرانی نرخ رهائش $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$	رنگ ضدخزّه
4	رنگ ضدخزّه حاوی Zineb
3	رنگ ضدخزّه حاوی Ziram
2	رنگ ضدخزّه حاوی Zineb+Ziram

از این موضوع نتیجه گرفته می‌شود که مقدار آزادسازی زیست کش در رنگ‌های ضدخزّه ساخته شده، مقداری بهینه شده است و با کمینه شدن میزان نرخ آزادسازی، بیشترین اثر را برروی رشد خزّه شاهد هستیم.

ب: تاثیر رشد خزّه (بیولایه) بر نرخ رهائش زیست کش‌ها:

براساس تحقیقات صورت گرفته در رابطه با رشد بیولایه بر نرخ رهائش زیست کش، هرچقدر ضخامت بیولایه تشکیل شده بیشتر باشد، کاهش نرخ رهائش را به همراه خواهد داشت. همانگونه که در شکل 18-2 مشاهده می‌شود، با افزایش ضخامت بیولایه که زمان تشکیل آن به نوع سم و نوع رزین مرتبط است، میزان نرخ رهائش نیز کاسته می‌شود [24].

همانگونه که در شکل 18-2 مشاهده می‌شود، سم استفاده شده در این رنگ عنصر مس بوده است. اما با توجه به مقادیر بدست آمده از میزان نرخ رهائش که در جدول 3-4 به آن اشاره شده است، طبیعتاً که میزان نرخ رهائش با گذشت زمانطبق مکانسیم رنگ ضدخزّه ساخته شده و همچنینافزایش ضخامت لایه شستشو شونده، کاهش یابد اما یکی دیگر از عواملی که در ارتباط با کاهش میزان نرخ رهائش می‌توان به آن اشاره کرد تشکیل بیولایه برروی سطح و افزایش ضخامت آنست که منجر به کاهش نرخ رهائش می‌شود. بعبارت دیگر افزایش ضخامت بیولایه عامل تشدید کننده بر کاهش میزان نرخ رهائش می‌شود. باتوجه به مشاهداتروزانه رنگ‌های ضدخزّه گفته شده است کاهش میزان نرخ رهائش رنگ‌های حاوی عناصر Zineb و Ziram در روزهای ذکر شده از نظر تشکیل خزّه ملاحظه می‌شود. این مطلب به این معنا نیست که کاهش نرخ رهائش بتنهایی مرتبط با تشکیل بیولایه است بلکه این احتمال را تشدید می‌کند که در

زمان‌های طولانی در ارتباط با رنگ‌های ضدخزه تشکیل بیولایه بر روی سطح تأثیری مستقیم بر میزان نرخ رهایش خواهد داشت.

4-9- زمان خشک شدن رنگ‌های لایه اول، لایه میانی و رنگ ضد خزه:

یکی از عوامل بسیار مهم در انتخاب رنگ مورد استفاده در سیستم‌های رنگ، زمان خشک شدن آنها و همچنین زمان لازم جهت اعمال لایه‌های بعدی بر روی آنهاست. بنابر جدول 4-4، 4-5، 4-6 و 4-7 میزان ضخامت و همچنین زمان لازم جهت خشک شدن لایه‌های اول و میانی تعیین گردیده است. همچنین یکی از عواملی که در مورد رنگ‌های ضدخزه مطرح است زمان خشک شدن آنها بعنوان عاملی تأثیرگذار بر خواص کاربردی این دسته از پوشش‌هاست. مطابق استاندارد ISIRI 6456 نمونه‌ها با استفاده از لایه کش 60 میکرونی و در دمای 22-25 درجه سانتی‌گراد بر روی صفحات شیشه‌ای اعمال شده و زمان خشک شدن سطحی آنها (نچسبیدن نوک انگشت به سطح رنگ) تحت همان شرایط دمایی اندازه‌گیری شده است. برطبق این استاندارد و شرایط عنوان شده، زمان لازم جهت خشک شدن این رنگ حدود 10 ساعت می‌باشد.

جدول 4-4: میزان ضخامت لایه اولیه در دو حالت لایه تر، لایه خشک

ضخامت لایه تر در هر لایه (μm)	ضخامت لایه خشک در هر لایه (μm)
185 \pm 10	150 \pm 10

جدول 4-5: زمان خشک شدن لایه اول در دماهای مختلف

دما °C	مرحله لمس کردن فیلم خشک ^{۲۲} (ساعت)	مرحله قابل حمل بودن (ساعت)	خشک شدن کامل (روز)	اعمال لایه بعدی	
				حداقل (ساعت)	حداکثر (ساعت)
10	8	24	10	24	40
23	4	16	7	16	30
30	3	12	5	12	20
40	2	10	4	10	10

جدول 4-6: میزان ضخامت لایه میانی در دو حالت لایه تر، لایه خشک

ضخامت لایه تر در هر لایه (μm)	ضخامت لایه خشک در هر لایه (μm)
165±10	125±10

جدول 4-7: زمان خشک شدن لایه دوم در دماهای مختلف

دما °C	مرحله لمس کردن فیلم خشک (ساعت)	مرحله قابل حمل بودن (ساعت)	خشک شدن کامل (روز)	اعمال لایه بعدی	
				حداقل (ساعت)	حداکثر (روز) به همراه رنگ ضد خزه
10	12	24	10	30	8
23	6	16	7	18	5
30	4	12	5	14	3
40	3	10	4	12	2

^{۲۲} -Touch dry

10-4- آزمون پاشش نمک:

لایه‌های رنگ‌آم‌ال‌شد‌ه‌بر‌سط‌ح‌ف‌ول‌اد‌می‌ت‌وان‌د‌ از‌ ط‌ری‌ق‌ سد‌ش‌ون‌د‌گی‌،‌ سط‌ح‌ آن‌ را‌ در‌ م‌ق‌اب‌ل‌ خ‌ور‌د‌گی‌ م‌ح‌اف‌ظ‌ت‌ نماید‌.‌ ب‌ه‌ ا‌ین‌ ص‌ور‌ت‌ ک‌ه‌و‌ج‌ود‌ل‌ای‌ه‌ آ‌س‌ت‌ری‌ ر‌ن‌گ‌ ح‌او‌ی‌ ف‌لز‌ آل‌وم‌ین‌ی‌وم‌،‌ ا‌ح‌تم‌ال‌و‌ج‌ود‌ع‌وام‌ل‌خ‌ور‌ند‌ه‌را‌ در‌سط‌ح‌م‌حد‌ود‌می‌س‌از‌د‌.‌ ب‌ط‌ور‌م‌ث‌ال‌م‌مان‌ع‌ت‌ای‌ن‌ل‌ای‌ه‌در‌ب‌راب‌ر‌و‌ر‌ود‌اک‌سی‌ژن‌و‌آ‌ب‌ی‌ه‌ سط‌ح‌ فول‌اد‌،‌ان‌ج‌ام‌وا‌ک‌ن‌ش‌ک‌ات‌د‌یر‌اب‌ا‌اخت‌لال‌م‌وا‌ج‌ه‌می‌ک‌ن‌د‌ و‌ای‌ن‌م‌س‌أل‌ه‌ک‌ا‌ه‌ش‌س‌ر‌ع‌ت‌خ‌ور‌د‌گی‌را‌در‌پ‌ی‌خ‌وا‌ه‌د‌دا‌ش‌ت‌ [41].

ب‌ی‌ش‌ت‌ر‌ین‌ م‌کان‌ی‌سم‌ شک‌س‌ت‌ پ‌وش‌ش‌ه‌ای‌ اپ‌وک‌سی‌ در‌ ب‌راب‌ر‌ خ‌ور‌د‌گی‌،‌ ش‌ام‌ل‌ از‌ د‌س‌ت‌ د‌ادن‌ ت‌در‌ی‌ج‌ی‌ چ‌س‌ب‌ند‌گی‌ پ‌وش‌ش‌ ب‌ه‌ ز‌یر‌ ل‌ای‌ه‌ فول‌اد‌ اس‌ت‌.‌ ب‌راس‌اس‌ پ‌ژو‌ه‌ش‌ه‌ای‌ ان‌ج‌ام‌ ش‌ده‌ در‌ اث‌ر‌ و‌ج‌ود‌ خ‌را‌ش‌ در‌پ‌وش‌ش‌،‌ر‌ز‌ین‌ ن‌می‌ -

ت‌وان‌د‌ک‌ام‌ال‌آ‌ج‌لو‌یر‌س‌ید‌ن‌ع‌وام‌ل‌

خ‌ور‌ند‌ه‌ب‌ه‌سط‌ح‌ف‌لز‌را‌ب‌گی‌رد‌و‌پ‌س‌از‌ر‌س‌ید‌ن‌ع‌وام‌ل‌خ‌ور‌ند‌ه‌ب‌ه‌سط‌ح‌ف‌لز‌،‌م‌قا‌وم‌ت‌ف‌ص‌ل‌م‌ش‌تر‌ک‌اس‌ت‌ک‌ه‌م‌قا‌وم‌ت‌خ‌ور‌د‌گی‌را‌ت‌عی‌ین‌ می‌ک‌ن‌د‌ [41].

از‌ ط‌ری‌ق‌ ل‌ای‌ه‌ ب‌ین‌ سط‌ح‌ی‌ فول‌اد‌ و‌ ر‌ن‌گ‌،‌ از‌ م‌ی‌ان‌ خ‌را‌ش‌ ا‌ی‌ج‌اد‌ ش‌ده‌آ‌ب‌ می‌ت‌وان‌د‌ نف‌وذ‌ ک‌ن‌د‌.‌م‌ول‌ک‌ول‌ه‌ای‌ آب‌ پ‌ی‌ون‌د‌ه‌ای‌ ه‌ی‌د‌رو‌ژن‌ی‌ ج‌د‌ید‌ ب‌ا‌ سط‌ح‌ ه‌ی‌د‌رات‌ه‌ ش‌ده‌ ف‌لز‌ ب‌ر‌ق‌رار‌ ک‌رده‌ و‌ ج‌ای‌گ‌ز‌ین‌ پ‌ی‌ون‌د‌ه‌ای‌ ر‌ز‌ین‌ ب‌ا‌ ف‌لز‌ ش‌ده‌ و‌ با‌ع‌ث‌ ک‌اه‌ش‌ چ‌س‌ب‌ند‌گی‌ و‌ در‌ ن‌تی‌ج‌ه‌ ج‌دا‌ ش‌دن‌ پ‌وش‌ش‌ ر‌ن‌گ‌ می‌ش‌ود‌.‌وا‌ک‌ن‌ش‌ آن‌دی‌ ک‌ه‌ در‌ م‌حل‌ ن‌ق‌ص‌ پ‌وش‌ش‌ ر‌خ‌ می‌ د‌هد‌،‌ م‌ع‌مو‌لاً‌ ب‌ا‌ ی‌ک‌ وا‌ک‌ن‌ش‌ ک‌ات‌دی‌ در‌ ن‌زد‌ی‌کی‌ ز‌یر‌ل‌ای‌ه‌ پ‌وش‌ش‌ ه‌م‌را‌ه‌ اس‌ت‌ ک‌ه‌ م‌ن‌ج‌ر‌ ب‌ه‌ ج‌د‌ایی‌ ب‌ی‌ش‌تر‌ پ‌وش‌ش‌ از‌ ف‌لز‌ ش‌ده‌ و‌ در‌ ن‌ه‌ای‌ت‌ خ‌ور‌د‌گی‌ ب‌ی‌ش‌تر‌ می‌ش‌ود‌ [41].‌ه‌ر‌ گ‌ون‌ه‌ آل‌ود‌گی‌ ب‌ر‌ ر‌وی‌ فول‌اد‌ با‌ع‌ث‌ افز‌ای‌ش‌ ج‌د‌ای‌ش‌ ش‌ده‌ و‌ در‌ ن‌تی‌ج‌ه‌ چ‌س‌ب‌ند‌گی‌ ل‌ای‌ه‌ ر‌ن‌گ‌ ک‌اه‌ش‌ می‌ ی‌اب‌د‌.‌ ب‌ن‌اب‌رای‌ن‌ م‌ن‌طق‌ ف‌عال‌ سط‌ح‌ی‌ فول‌اد‌ یا‌ ت‌وس‌ط‌ آل‌ود‌گی‌ ها‌ پ‌وش‌ان‌ده‌ می‌ ش‌ود‌ ک‌ه‌ اث‌ر‌ م‌نف‌ی‌ ب‌ر‌ چ‌س‌ب‌ند‌گی‌ د‌ارد‌ و‌ یا‌ ب‌ه‌ و‌سی‌له‌ بان‌د‌ه‌ای‌ ش‌یم‌ی‌ایی‌ ب‌ا‌ ب‌س‌ت‌ر‌ ر‌ن‌گ‌ وا‌ک‌ن‌ش‌ ا‌ی‌ج‌اد‌ می‌ ک‌ن‌ند‌.‌ ب‌ا‌ آم‌اد‌ه‌ س‌ازی‌ سط‌ح‌ی‌ آل‌ود‌گی‌ ها‌ ب‌ر‌ط‌رف‌ می‌ ش‌ون‌د‌ و‌ با‌ع‌ث‌ افز‌ای‌ش‌ م‌ن‌اط‌ق‌ ف‌عال‌ ب‌ر‌ سط‌ح‌ می‌ گ‌ردد‌ در‌ ن‌تی‌ج‌ه‌ م‌یز‌ان‌ سط‌ح‌ ت‌ماس‌ ب‌ی‌ش‌تر‌ ش‌ده‌ و‌ چ‌س‌ب‌ند‌گی‌ ب‌ی‌ش‌تر‌ می‌ ش‌ود‌.

در‌ ا‌رت‌باط‌ ب‌ا‌ سط‌ح‌ فول‌اد‌،‌ ذ‌رات‌ اک‌سی‌دی‌،‌ ک‌ث‌یف‌ی‌،‌ گ‌رد‌ و‌ خ‌اک‌،‌ چ‌ربی‌،‌ رو‌غن‌،‌ پ‌وش‌ش‌ ر‌ن‌گ‌ ک‌هن‌ه‌،‌ م‌ح‌ص‌ول‌ات‌ خ‌ور‌د‌گی‌،‌ د‌ود‌ه‌،‌ ر‌ط‌وب‌ت‌ و‌ د‌ی‌گ‌ر‌ م‌ح‌ص‌ول‌ات‌ خ‌ارج‌ی‌ م‌ثل‌ کل‌ر‌ید‌ها‌ و‌ س‌ول‌ف‌ات‌ ها‌ ن‌ق‌ش‌ م‌هم‌ی‌ در‌ م‌یز‌ان‌ چ‌س‌ب‌ند‌گی‌ ر‌ن‌گ‌ با‌زی‌ می‌ ک‌ن‌ند‌.‌ ز‌مان‌یک‌ه‌ ه‌ر‌ ک‌دام‌ از‌ ا‌ین‌ آل‌ود‌گی‌ ها‌ ب‌ین‌ پ‌وش‌ش‌ ر‌ن‌گ‌ و‌ ز‌یر‌ل‌ای‌ه‌ ق‌رار‌ گیر‌د‌ با‌ع‌ث‌ ت‌خ‌ری‌ب‌ پ‌وش‌ش‌ در‌ آن‌ م‌ن‌طق‌ه‌ می‌ گ‌ردد‌.‌ ع‌لا‌وه‌ ب‌ر‌ ا‌ین‌ ت‌م‌ای‌ل‌ ب‌ه‌ ج‌ذب‌ آب‌ یا‌ بخ‌ار‌ آب‌ ت‌وس‌ط‌ آل‌ود‌گی‌ ها‌ در‌ ل‌ای‌ه‌ ر‌ن‌گ‌ س‌ب‌ب‌ می‌ ش‌ود‌ ک‌ه‌ ن‌ه‌ ت‌ن‌ها‌ ل‌ای‌ه‌ ر‌ن‌گ‌ تا‌ول^{۲۳} ب‌زن‌د‌ و‌یا‌ پ‌وس‌ت‌ه‌ پ‌وس‌ت‌ه^{۲۴} گ‌ردد‌ ب‌ل‌ک‌ه‌ با‌ع‌ث‌ افز‌ای‌ش‌

¹-blistering

سرعت خوردگی در فولاد زیرلایه می شود. از این رو تغییر در میزان زبری سطح و درجه آماده سازی آن می تواند بر میزان خوردگی موثر باشد. مکانیزم حفاظتی پوشش های رنگ بسیار پیچیده است زیرا به عوامل و فاکتورهای مشابه زیادی وابسته است. بنابراین نفوذ پذیری لایه پوشش آلی نقش مهمی در خوردگی زیرلایه بازی می کند زیرا این ویژگی ارتباط مستقیم با میزان نفوذ محیط خورنده و عوامل شیمیایی به داخل ماتریس پلیمری و حضور تخلخل، حفرات یا سایر عیوب در پوشش دارد [41].

بر طبق استانداردهای ASTM D610 و ASTM D714 و SSPC VIS2 [42] به بررسی میزان زنگ تشکیل شده بر روی پوشش در اثر آزمایش پاشش نمک پرداخته می شود. در جدول 3-8 به بیان نرخ زنگ، توضیح نوع زنگ و مقیاس آن پرداخته شده است.

جدول 8-4: تصویر نمونه های پاشش نمک پس از 10 روز قرارگیری در محیط پاشش نمک.

نمونه

تصویر پس از 10 روز

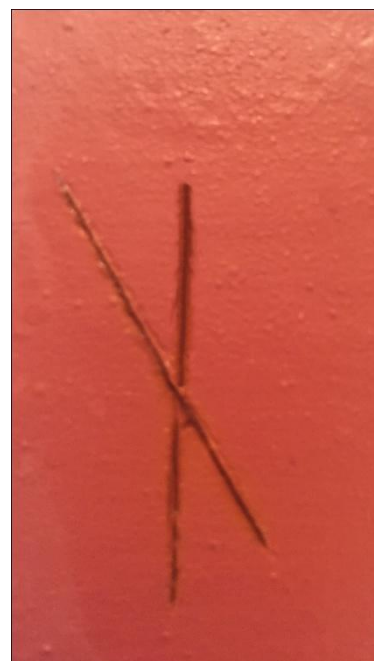


لایه اول (رنگ اپوکسی همراه با پرک آلومینیوم)

لایه دوم (رنگ اپوکسی)



لایه سوم (رنگ ضدخزه)



طبق استاندارد برای نمونه بدون تاول عدد 10 ، نمونه با تاول کوچک اما قابل مشاهده با چشم غیرمسلح و پراکندگی کم عدد 8 و برای تاول با اندازه متوسط و پراکندگی متوسط عدد 6، برای تاول های با اندازه متوسط و پراکندگی زیاد عدد 4 و برای تاول های بسیار بزرگ عدد 2 معرفی می شود [42].

جدول 4-9: معیار ارزشیابی نمونه های رنگ شده در آزموپاشش نمک

نمونه	معیار استاندارد برای آزمون پاشش نمک
1	10
2	10
3	10

در کلیه نمونه ها میزان خوردگی و محصولات خوردگی بسیار کم بوده به گونه ای که تقریباً بر روی پوشش ها تاول ایجاد نشده است، مقداری از محصولات در منطقه خراش ایجاد شده و در بعضی از قسمتهای خراش حفاظت صورت گرفته است. علت این مقاومت مناسب در برابر خوردگی ناشی از منفی تر بودن پتانسیل آلومینیوم در رنگ نسبت به فولاد است که این ویژگی سبب می شود که فولاد به روش آند فدا شونده توسط آلومینیوم حفاظت گردد و همچنین محصولات خوردگی آلومینیوم می توانند منافذ موجود در پوشش را پر کنند و بدین ترتیب در مقابل عوامل خورنده، مقاومت فلز پایه را افزایش می دهند.

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادها

5-1- نتیجه گیری:

با توجه به آنچه درمورد رنگ ضدخزه ساخته شده بحث و تحلیل شد نتایج ذیل حاصل می گردد:

1- رزین انتخابی در این رنگ از نوع حل شونده با قابلیت سایش تدریجی بوده است. استفاده از زیست کش کمک کننده از قبیل Ziram, Zineb و ترکیب ایندو در داخل این رزین و همچنین استفاده از اکسید روی و اکسید آهن در این رنگ قابلیت ضدخزه بودن آنرا تقویت کرده است. همانطور که در تصاویر SEM نمونه رنگ پس از غوطه وری مشاهده می شود، زیست کش از داخل ماتریس رنگ خارج شده و جاهای خالی آنها بصورت مناطق تیره مشخص شده است و همچنین قسمتی از رزین در داخل آب حل شده است که نتیجه مطلوبی در ارتباط با انتخاب نوع رزین و رنگ ساخته شده می باشد.

2- بابررسی سطوح نمونه ها پس از غوطه وری در مدت زمان 59 روز مشاهده می شود، در رنگهایی که دارای مقدار 3٪ زیست کش کننده بوده اند رشد خزه ها از حالت جزیره ای و کلونی تمایل به پیوستگی و ایجاد لایه یکنواخت بوده است که در این بین، رنگ حاوی سم کمک کننده Zineb اثر ضدخزگی کمتری نسبت به سایر رنگها داشته است چراکه میزان نرخ رهائش برای جلوگیری از رشد خزه در این رنگ برابر با $4\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ بوده و برای رنگ های حاوی Ziram این مقدار برابر با $3\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ و برای رنگ های حاوی Zineb و Ziram این مقدار برابر با $2\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ می باشد که نشان دهنده خاصیت ضدخزگی موثرتر رنگ حاوی ترکیبی از Ziram و Zineb می باشد.

3- با توجه به کمک کننده های زیست کش انتخاب شده در این آزمایش، رنگ های ضدخزه ساخته شده خاصیت ضدخزگی بالایی در نرخ رهائش های بسیار پایین تری که در محدوده $2-4\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ نسبت به حالت هایی که از این زیست کش استفاده نشده است که در محدوده $15-20\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ می باشد را دارا هستند که نتیجه مطلوبی از نظر بهینه کردن میزان نرخ رهائش می باشد.

5- بابررسی چسبندگی رنگ بوسیله آزمون pull-off، مشاهده می شود که چسبندگی رنگ ساخته شده به زیرلایه، 95٪ می باشد که نشان دهنده بالا بودن کیفیت رنگ ساخته شده می باشد.

6- براساس آنچه از نتایج آزمون پاشش نمک بدست آمده است، نتیجه می‌گیریم سیستم رنگ انتخابی برای محیط دریا، سیستمی کارآمد و مقاوم به خوردگی است. استفاده از رنگ اپوکسی حاوی پرک‌های آلومینیوم، مقاومت به خوردگی مناسبی داشته است بنحوی که محصولات خوردگی در آنها بسیار کم بوده است.

5-2- پیشنهادات :

- بررسی سازگاری زیست کش کمک کننده Zineb و Ziram با سایر رزین‌ها.
- بررسی میزان رهایش زیست کش کمک کننده بوسیله آزمایشهای دیگر.
- بررسی سایر زیست کش کننده در رزین کوپولیمراکریلیک.
- بررسی استفاده از نانو فیبرها در رزین کوپولیمراکریلیک به همراه زیست کش کمک کننده.

منابع و مراجع:

- [1]. مهندس احمد بریمانی، "دریای مازندران"، انتشارات دانشگاه تهران 1355، فصل چهارم
- [2]. G. Banta, "Marine Fouling and its Prevention", Woods Hole Oceanographic Institution, 1952, pp 37-125.
- [3]. E. Almeida , T.C. Diamantino and O.D. Sousa, "Marine paints: The Particular Case of Antifouling Paints", Progress in Organic coating, 2007, pp 2-20.
- [4]. L.D. Chambers, K.R. Stokes, F.C. Walsh and R.J.K. Wood, "Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings", Surface Engineering and Tribology and Electrochemical Engineering Groups, School of Engineering Sciences, University of Southampton, Southampton, Elsevier, 2006, pp 3642-3652
- [5]. I. Beech, A. Bergel and A. Mollica. "Microbially Influenced Corrosion of Industrial Materials", September 2000. pages 3-8.
- [6]. S. C. Dexter, "Role of Microfouling Organisms in Marine Corrosion", College of Marine Studies, University of Delaware, 7, 2, 1993.
- [7]. S.B. Axelsen and T. Rogne, "Do micro organisms "eat" metal?", Microbiologically Influenced Corrosion of Industrial Materials, BRRT-CT98-5084.
- [8]. W. P. Iverson, "Advances in Applied Microbiology", Elsevier, 92, 1987, pp 1-172.
- [9]. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coatings and Solvents", Federal republic of Germany, second Edition, 1998. pp 37-257
- [10]. Military Handbook for Paints and Protective Coating for Facilities, (MIL, HDBK-11100), 1981
- [11]. "ASM Handbook", volume 5, surface Engineering, Painting, 1994, pp 421-447
- [12]. "Good Painting Practice ,Steel Structure Painting Council (sspc)", 1, Third Edition, 1987, pp 117-150
- [13]. C. Qian, "The Effect of Environmental Factors on the Corrosion Rate of TGIC-Free Polyester Coated Mild Steel", Faculty of Civil Engineering & Earth Resources University Malaysia Pahang, 2010, Chapter 2.
- [14]. D. Nottingham, W. Gunderson and S. Scoette, "Corrosion in the Alaska Marine Environment", research and recommendations, state of Alaska, Department of transportation and public facilities, 1983
- [15]. K.D. Weiss, "Paint and coating", A Mature Industry in Transition, Russel J. Gray Technical Center, 1997

- [16]. Paint and Surface Preparation, U.S Department of Commerce Maritime Administration in cooperation with Avondale shipyard, 1979
- [17]. S.A. Kumar, T.B. Krishnan, M. Alagar and Z. Denchev. "Development and Characterization of Silicone/Phosphorous Modified Epoxy Materials and their Application as Anticorrosion and Antifouling coatings", Elsevier, 55, 3, 2005, pp 207-217
- [18]. A. Husain, O.A. shamali and A.Abduljaleel, "Investigation of Marine Environmental Related Deterioration of Coal tar Epoxy Paint on Tubular Steel Pilings", Kuwait Institute for scientific Research, 166, 2005. pp 295-304
- [19]. E. Armelin, C. Ocampo, F. Liesa, J. I. Iribarren, X. Ramis and C. Alem'an, "Study of Base form of Polyaniline", Progress In Epoxy and Alkyd Coatings Modified with Emeraldine Organic Coating, 58, 4, 2007, pp 316-322
- [20]. A. Sakhri, F.X. Perrin, E. Aragon, S. Lamouric and A. Benaboura, "Chlorinated Rubber Paints for Corrosion Prevention of Mild Steel: A Comparison between Zinc Phosphate and Polyaniline Pigments", Corrosion Science, 2010, pp 901-909
- [21]. Brian Mitchelson, "Protective Coatings Solutions for Deepwater Projects", 2, 2003, page 2.
- [22]. K. V. Thomas, "Determination of Selected Antifouling Booster Biocides by Highperformance liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry", Elsevier, 825, 1, 1998, pp 29-35.
- [23]. ASTM D6642-06, Standard Guide for Comparison of Techniques to Quantify the Soil-Water (Moisture) Flux, 2015
- [24]. S. N. Rasmussen, "Corrosion Protection of Offshore Structures", Hempel A/S Denmark,
- [25]. Systems and Specification, Steel Structure Painting Council (sspc), 2, Eighth edition, 2000
- [26]. G.P. Guidetti, G.L. Rigosi, R. Marzola, "The Use of Polypropylene in Pipeline Coatings", 27, 1-4, 1996, pp 79-85.
- [27]. ISO 8501, Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products, 1985.
- [28]. BS EN 10290, British standard, Steel Tubes and Fittings for Onshore and Offshore Pipeline, 2002
- [29]. ASTM D4541, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, 2002
- [30]. ASTM D4939, Standard test method for subjecting Marine Antifouling coating to biofouling and fluid shear force in natural seawater, 1996

- [31]. ASTM D3623, Standard Test Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence, 1996
- [32]. S. Kiil, C. E. Weinell, M.S. Pedersen and K. D. Johansen, "Analysis of Self-Polishing Antifouling Paints Using Rotary Experiments and Mathematical Modeling", Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2001, pp 3906-3920
- [33]. S. Kiil, K. D. Johansen, C. Weinell, M. Pedersen and S. Codolar, "Estimation of a Antifouling Paints Using Mathematical Modelling": Polishing and Leaching Behaviour of Literature Review, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 19, 1, 2003, pp 37-43.
- [34]. D. M. Yebra, S. kiil, K. D. Johansen and C. Weinell, "Reaction rate estimation Of controlled-release antifouling paint binders :Rosin-based systems", Progress Inorganic Coating, 53, 4, 2005, pp 256-275.
- [35]. N. Singh and A. Turner, "Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles", Elsevier, 157, 2, 2009, pp 371-376.
- [36]. K. Schiff, D. Diehl and A. Valkirs. "Copper emission from antifouling paint on recreational vessels", Marine pollution bulletin, Elsevier, 2004, pp 371-377
- [37]. I. Trentin, V. Romairone, G. Marcenaro and G. D. Carolis, "Quick test methods for marine antifouling paints", progress in organic coating, 2001, pp 15-19
- [38]. R. Kojima, O. Miyata, T. Shbata and T. Senda, "Leaching phenomena of antifouling agents from ships' hull paints", National maritime research institute, Japan, 2007, pp 85-91
- [39]. D. M. Yebra, S. Kiil, C. E. Weinell and K. D. Johansen, "Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints—A model-based analysis", Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Progress in Organic Coating, 57, 1, 2006, pp 56-66
- [40]. D. M. Yebra, S. kiil, C. Weinell and K. D. Johansen, "Dissolution Rate Measurements of Sea Water Soluble Pigments for Antifouling Paints: ZnO", Progress in Organic Coatings, 56, 4, 2006, pp 327-337
- [41]. S. N. DeFreece, "The Evaluation of Protective Coatings and Their Effect on Salt Formation on Brick Substrate", *University of Pennsylvania*, 2002
- [42]. American National Standard, Test Procedure and Acceptance Criteria for Prime Painted Steel Surfaces for Steel Doors and Frames, ANSI/SDI A250.10-2011.

In this study, consider to the mechanism of controlled depletion paint, has been made the Antifouling (A/F) paints that use these in a paint system which applied on the steel. As a first step, it is necessary to prove that the system subject to investigation does fit into the mechanisms proposed for the CDPs system. According to this, The machine was designed and built as for ASTM D5108-90, D4939-89. Specimens immersed in natural sea water and were rotating by 60 r/min rotor. Painted specimens were tested for 59 days. The main objective of this study was to investigate if new antifouling paint are less toxic than traditional paint and more efficient. For this reason, Zineb and Ziram which is an ingredient in antifouling paints, was also studied. Zineb and Ziram are known as booster biocides in A/P composition. We used the Zineb and Ziram and synthesis of these in a A/F paints. The concentration of booster biocides are 3% and 6% in paints. We use scanning electron microscopy (SEM) for evaluation of paint film. The settlement and the growth of living organism on immersed surfaces was observed during 59 days. According to reports, the growth of organism was observed for A/F paint contains, 3% Zineb after 20days, 3% Ziram after 24days and 3% Zineb + Ziram after 30days. By measuring leached rate of the Zn in A/F paints, we figured out the effectiveness of booster biocides on the growth of organism, for example in the absence of booster biocides, the critical released rate for preventing biofilm for A/F paint with ZnO is $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$. This despite the fact that this figure for A/F paint contain Zineb is $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Ziram is $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ and Zineb + Ziram is $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Keywords: Antifouling paint, booster biocides, Zineb, Ziram, immersion, sea water, rotary test, SEM, released rate



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
SCIENCE AND RESEARCH BRANCH

Department of materials Engineering

Thesis for receiving «M.Sc» degree on Materials Engineering

Corrosion and Protection of Materials

Subject:

**Investigate the Effect of Antibacterial Ingredients Used in
Marine Paints in Sea Water**

Thesis Advisor:
A. Afshar Ph.D.

By:
Alireza Karsaz

Summer ۲۰۱۵